

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **2003-075998**
 (43)Date of publication of application : **12.03.2003**

(51)Int.Cl. G03F 7/004
 G03F 7/039
 G03F 7/38
 H01L 21/027

(21)Application number : **2002-100944** (71)Applicant : **MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD**

(22)Date of filing : **03.04.2002** (72)Inventor : **ENDO MASATAKA
SASAKO MASARU**

(30)Priority

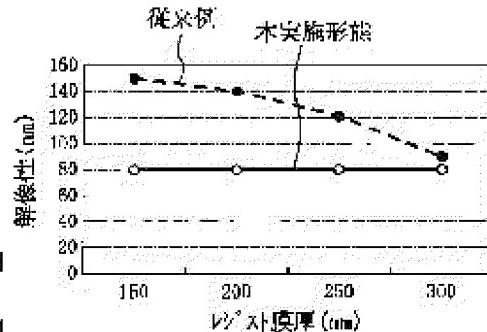
Priority number : **2001189262** Priority date : **22.06.2001** Priority country : **JP**

(54) PATTERN FORMATION METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a pattern formation method by which lowering of contrast is solubility can be prevented and lowering of resolution can be suppressed even when the thickness of a resist film is made smaller than 250 nm.

SOLUTION: A resist film 11 having ≤ 250 nm thickness and comprising a chemical amplification type positive resist material comprising a base polymer having solubility in an alkaline developing solution varied by the action of an acid and an acid generator in which at least one electron withdrawing group has been introduced into the meta-positions of an aromatic ring constituting a counter anion and which generates the acid when irradiated with energy beams is formed on a semiconductor substrate 10. The resist film 11 is patternwise exposed by selective irradiation with electron beams 12 through a mask 13 and the patternwise exposed resist film 11 is developed to form the objective resist pattern 15.



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-75998

(P2003-75998A)

(43)公開日 平成15年3月12日(2003.3.12)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト(参考)
G 0 3 F	5 0 3	G 0 3 F	5 0 3 A 2 H 0 2 5
7/004		7/039	6 0 1 2 H 0 9 6
7/039	6 0 1		
7/38	5 1 1	7/38	5 1 1
H 0 1 L	21/027	H 0 1 L	21/30 5 0 2 R

審査請求 有 請求項の数13 O L (全 30 頁)

(21)出願番号	特願2002-100944(P2002-100944)
(22)出願日	平成14年4月3日(2002.4.3)
(31)優先権主張番号	特願2001-189262(P2001-189262)
(32)優先日	平成13年6月22日(2001.6.22)
(33)優先権主張国	日本 (JP)

(71)出願人	000005821 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
(72)発明者	遠藤 政孝 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
(72)発明者	篠子 勝 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
(74)代理人	100077931 弁理士 前田 弘 (外7名)

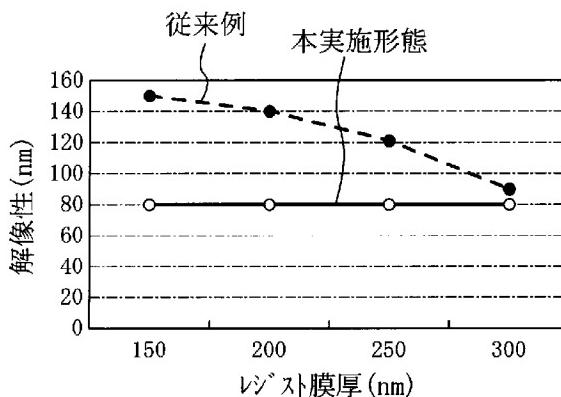
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 パターン形成方法

(57)【要約】

【課題】 レジスト膜の厚さを250 nmよりも薄くしても、溶解性のコントラストが低下しないようにして、解像度の低下を抑制できるパターン形成方法を提供する。

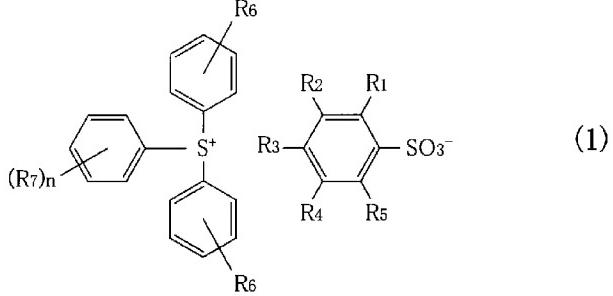
【解決手段】 酸の作用によりアルカリ性現像液に対する溶解性が変化するベースポリマーと、カウンターアニオンを構成する芳香環のメタ位に少なくとも1つの電子吸引性基が導入されておりエネルギービームが照射されると酸を発生する酸発生剤とを有するポジ型の化学增幅型レジスト材料となり、250 nm以下の膜厚を持つレジスト膜11を半導体基板10の上に形成する。レジスト膜11に対して、電子線12をマスク13を介して選択的に照射してパターン露光を行なった後、パターン露光されたレジスト膜11を現像してレジストパターン15を形成する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸の作用によりアルカリ性現像液に対する溶解性が変化するベースポリマーと、カウンターアニオンを構成する芳香環のメタ位に少なくとも1つの電子吸引性基が導入されておりエネルギービームが照射されると酸を発生する酸発生剤とを有するポジ型の化学增幅型レジスト材料よりなり、250nm以下の膜厚を持つレジスト膜を形成する工程と、
前記レジスト膜に対して、電子線又は1nm帯～30nm帯の波長を持つ極紫外線を選択的に照射してパターン露光を行なう工程と、

パターン露光された前記レジスト膜を現像してレジスト



(一般式(1)において、R₂ 及びR₄ は、同種又は異種であって、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基又はトリフルオロメチル基であり且つR₂ 及びR₄ のうちの少なくとも1つは水素原子ではなく、R₁ 、R₃ 及びR₅ は、同種又は異種であって、水素原子又はハロゲン原子であり、R₆ 及びR₇ は、同種又は異種であって、水素原子又は炭素数1～4の直鎖状若しくは分枝状のアルキル基であり、nは1～3の整数である。)

【請求項4】 前記一般式(1)において、R₆ は水素原子又は炭素数1～4の直鎖状若しくは分枝状のアルキル基であり、R₇ は炭素数1～4の直鎖状若しくは分枝状のアルキル基であることを特徴とする請求項3に記載のパターン形成方法。

【請求項5】 前記一般式(1)で表わされる化合物のカウンターアニオンは、ペンタフルオロベンゼンスルホネート、3-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート又は3, 5-ジ-トリフルオロメチルベンゼンスルホネートであることを特徴とする請求項3に記載のパターン形成方法。

【請求項6】 前記酸発生剤は、一般式(2)で表わされる化合物をさらに含むことを特徴とする請求項3に記載のパターン形成方法。

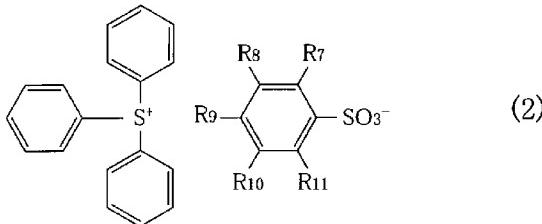
【化2】

パターンを形成する工程とを備えていることを特徴とするパターン形成方法。

【請求項2】 前記レジスト膜に対してパターン露光を行なう工程と前記レジスト膜を現像する工程との間に、前記レジスト膜に対して120℃以上且つ150℃以下の温度下でポストベークを行なう工程を備えていることを特徴とする請求項1に記載のパターン形成方法。

【請求項3】 前記酸発生剤は、一般式(1)で表わされる化合物を含むことを特徴とする請求項1に記載のパターン形成方法。

【化1】



(一般式(2)において、R₈ 及びR₁₀ は、同種又は異種であって、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基又はトリフルオロメチル基であり且つR₈ 及びR₁₀ のうちの少なくとも1つは水素原子ではなく、R₇ 、R₉ 及びR₁₁ は、同種又は異種であって、水素原子又はハロゲン原子である。)

【請求項7】 一般式(2)で表わされる化合物のカウンターアニオンは、ペンタフルオロベンゼンスルホネート、3-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート又は3, 5-ジ-トリフルオロメチルベンゼンスルホネートであることを特徴とする請求項6に記載のパターン形成方法。

【請求項8】 一般式(1)で表わされる化合物の一般式(2)で表わされる化合物に対する重量割合は、2.0以下で且つ0.2以上であることを特徴とする請求項6に記載のパターン形成方法。

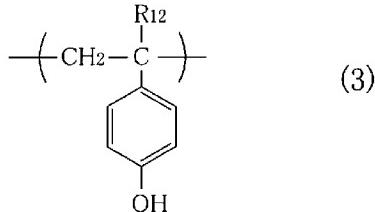
【請求項9】 一般式(1)で表わされる化合物は、ジフェニル-2, 4, 6-トリメチルフェニルスルホニウムペンタフルオロベンゼンスルホネート又はジフェニル-4-メチルフェニルスルホニウムペンタフルオロベンゼンスルホネートであり、

一般式(2)で表わされる化合物は、トリフェニルスルホ

ニウムペンタフルオロベンゼンスルホネート又はトリフェニルスルホニウム-3-トリフルオロメチルベンゼンスルホネートであることを特徴とする請求項6に記載のパターン形成方法。

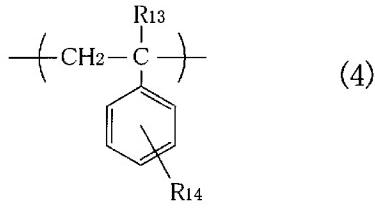
【請求項10】 前記ベースポリマーは、一般式(3)で表わされる第1のモノマーユニットと、一般式(4)で表わされる第2のモノマーユニットと、一般式(5)で表わされる第3のモノマーユニットとを含むことを特徴とする請求項3に記載のパターン形成方法。

【化3】



(一般式(3)において、R₁₂は水素原子又はメチル基である。)

【化4】



(一般式(6)において、R₁₂は水素原子又はメチル基であり、R₁₃は水素原子又はメチル基であり、R₁₄は水素原子又は炭素数1~4の直鎖状若しくは分枝状のアルキル基であり、R₁₅は水素原子又はメチル基であり、R₁₆は酸不安定基であり、k、1及びmは、いずれも正の整数であって、0.25≤1/(k+1+m)≤0.10及び0.20≥m/(k+1+m)≥0.07を満たす。)

【請求項13】 前記ベースポリマーの重量平均分子量は5,000以上で且つ20,000以下であると共に、前記ベースポリマーの分散度は1.0以上で且つ2.5以下であることを特徴とする請求項10に記載のパターン形成方法。

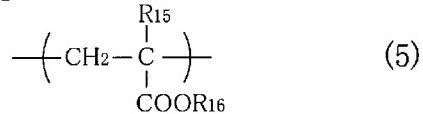
【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は半導体集積回路装置等の製造工程で用いられるパターン形成方法に関し、特に、化学增幅型のポジ型レジスト材料によるレジスト膜に対して、電子線又は1nm帯~30nm帯の波長を

(一般式(4)において、R₁₃は水素原子又はメチル基であり、R₁₄は水素原子又は炭素数1~4の直鎖状若しくは分枝状のアルキル基である。)

【化5】

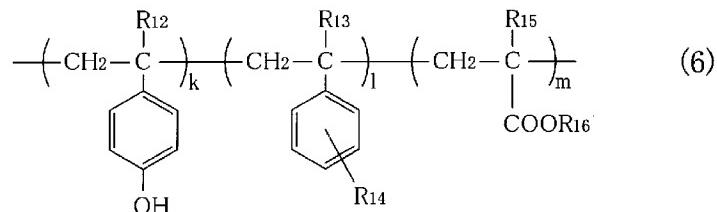


(一般式(5)において、R₁₅は水素原子又はメチル基であり、R₁₆は酸不安定基である。)

【請求項11】 前記一般式(5)におけるR₁₆は、tert-ブチル基、tert-ペンチル基、1-メチルシクロヘキシル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、1-アダマンチル基、2-メチル-2-アダマンチル基又は4-メチル-2-オキソ-4-テトラヒドロピラニル基であることを特徴とする請求項10に記載のパターン形成方法。

【請求項12】 前記ベースポリマーは、一般式(6)で表わされる化合物を含むことを特徴とする請求項3に記載のパターン形成方法。

【化6】



持つ極紫外線を選択的に照射してレジストパターンを形成する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、半導体集積回路の高密度化及び高集積化に伴って、フォトリソグラフィに用いられる露光光の波長はますます短波長化され、最近では、遠紫外線光（波長：300nm帯以下）及びKrFエキシマレーザ光（波長：248nm帯）が実用化され、ArFエキシマレーザ光（波長：193nm帯）も実用に近づきつつある。しかし、これらの露光光は、解像性能の問題によりデザインルールが100nm以下である超微細な加工には使用できない。

【0003】 そこで、超微細加工に適用できる露光光としてF₂エキシマレーザ光（157nm帯）又は電子線を用いるフォトリソグラフィが検討されているが、F₂エキシマレーザ光及び電子線に適したレジスト材料としては適当なものは未だ見出されていない。

【0004】 電子線用のレジストとしては、主鎖切断型のレジスト組成物（例えば、特開平1-163738号公報等）

がマスク作製等に使用されているが、これは、感度が低すぎること及び解像性が不足していること等の理由により、半導体素子作製を目的とした超微細加工には用いられない。

【0005】そこで、これらの課題を克服する目的で、エネルギービーームの照射により発生した酸の触媒作用を利用する化学増幅型レジスト材料が検討されており、多くの報告例があるが、これらはいずれも実用上において多くの課題を抱えている。

【0006】例えば、特開平7-209868号公報、特開平11-305440号公報及び特開2000-66401号公報等では、ポリ(ヒドロキシスチレン/スチレン/アクリル酸tert-ブチル)とトリフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネートとを組合せたレジスト材料が提案され、特開平7-261377号公報及び特開平8-179500号公報等では、ポリ(p-ヒドロキシスチレン/スチレン/アクリル酸tert-ブチル)とポリ(p-ヒドロキシスチレン/アクリル酸tert-ブチル)との混合ポリマーと、トリフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネートとを組合せたレジスト材料が提案されている。ところが、これらのレジスト材料においては、エネルギービーームの照射により発生するトリフルオロメタンスルホン酸は、揮発性が高いと共に移動し易い。このため、電子線を利用する場合のように高真空状態が長く続く条件下では、露光工程から加熱工程までの間に酸が揮発したり又は移動したりしてしまうので、良好な超微細パターンを形成できない。

【0007】例えば、特開2000-66382号公報等では、ポリ(p-ヒドロキシスチレン/スチレン/アクリル酸tert-ブチル)とトリフェニルスルホニウム p-トルエンスルホネートとを組合せたレジスト材料が提案されている。ところが、これは、エネルギービーームの照射により発生するp-トルエンスルホン酸の酸性度が弱いため、感度が低すぎて使用できない。

【0008】例えば、特開平8-146610号公報等では、ポリ(p-ヒドロキシスチレン/メタクリル酸tert-アミル)とトリフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネートとを組合せたレジスト材料が提案され、H.Ito等、J.Photosens.Sci.Tech., 1997年, 10巻(3号), 397~408頁、H.Ito等、J.Photosens.Sci.Tech., 1996年, 9巻(4号), 557-572頁、特開平7-261377号公報及び特開平8-179500号公報等では、ポリ(p-ヒドロキシスチレン/アクリル酸tert-ブチル)とトリフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネートとを組合せたレジスト材料が提案されている。ところが、これらは、エネルギービーームの照射により発生するトリフルオロメタンスルホン酸の揮発性及び移動性に起因して、良好な超微細パターンを形成することができない。また、パターンが形成できても、ポリマーのドライエッチング耐性が低すぎるため、実用には使用できない。

【0009】例えば、特開平11-305440号公報等では、ポリ(ヒドロキシスチレン/スチレン/アクリル酸tert-ブチル)とトリフェニルスルホニウム パーフルオロブタンスルホネートとを組合せたレジスト材料が提案され、また、特開2000-66382号公報等では、ポリ(p-ヒドロキシスチレン/スチレン/アクリル酸tert-ブチル)とトリフェニルスルホニウム パーフルオロブタンスルホネートとを組合せたレジスト材料が提案されている。ところが、これらは、エネルギービーームの照射により発生するパーフルオロブタンスルホン酸等のパーフルオロアルカンスルホン酸は酸性度が不足しているため、感度が低いと共に溶解阻害性が強過ぎるので、パターン形状が不良である等の問題を抱えている。

【0010】例えば、特開平7-209868号公報等では、ポリ(ヒドロキシスチレン/スチレン/アクリル酸tert-ブチル)とN-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ビシクロ-[2,2,1]-ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシミドとを組合せたレジスト材料が提案され、また、H.Ito等、ACS.Symp.Ser., 1995年, 614巻(Microelectronics Technology), 21-34頁、H.Ito等、J.Photosens.Sci.Tech., 1996年, 9巻(4号), 557~572頁等では、ポリ(p-ヒドロキシスチレン/アクリル酸tert-ブチル)と、N-カシアースルホニルオキシナフタルイミド又はN-トリフルオロメタンスルホニルオキシ-5-ノルボルネン-2,3-ジカルボキシミドとを組合せたレジスト材料が提案されている。ところが、これらのレジスト材料で利用されるトリフルオロメタンスルホン酸は、前述と同様な課題を有しているので、超微細加工には使用できない。また、カシアースルホン酸も、酸性度が弱いために、レジスト材料の感度が不足するので使用できない。

【0011】例えば、特開平11-167200号公報及び欧州公開特許第813113号公報等では、ポリ(p-ヒドロキシスチレン/スチレン/アクリル酸tert-ブチル)とジ-(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムカシアースルホネートとを組合せたレジスト材料が提案され、特開平11-305441号公報等では、ポリ(ヒドロキシスチレン/スチレン/アクリル酸tert-ブチル)とジ-(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムパーフルオロブタンスルホネートとを組合せたレジスト材料が提案され、特開2000-89453号公報等では、ポリ(ヒドロキシスチレン/アクリル酸tert-ブチル)とジ-(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムヨードニウムカシアースルホネートとを組合せたレジスト材料が提案されている。ところが、これらは、ヨードニウム塩を使用しているため、溶解阻害効果が乏しいので、コントラストが不良であること、感度が低いこと及び解像性が不良であること等の問題を抱えているので、超微細加工では使用できない。

【0012】例えば、特開2000-187330号公報等では、ポリ(p-1-tert-ブトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン)と4-ブトキシフェニルジフェニルスルホ

ニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネートとを組合せたレジスト材料が提案され、また、特開平9-160246号公報等では、ポリ(p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/p-tert-ブトキシスチレン)と、ジフェニル-4-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム-p-トルエンスルホネートとを組合せたレジスト材料が提案され、また、特開平9-211866号公報等では、ポリ(p-1-メトキシプロポキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/p-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン)と、トリス(4-tert-ブトキシフェニル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホネートとを組合せたレジスト材料が提案されている。ところが、非環状のアセタール基を酸不安定基として含有するポリマーは、放射線照射時に分解により発生するガス(いわゆる、アウトガス)のために、電子ビームが揺らぐので所望のパターンを得られないと共に、パターン側壁の荒れが酷い等の問題を抱えている。また、トリフルオロメタンスルホン酸が発生する場合は揮発性が高いため、表面難溶化層が生成されるので、パターンを形成できない。

【0013】例えば、特開平7-261377号公報、特開平8-179500号公報及び特開2000-187330号公報等では、ポリ(p-tert-ブトキシカルボニルメトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン)とトリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネートとの組み合わせが提案されているが、これは、エネルギーービームの照射により発生するトリフルオロメタンスルホン酸の揮発性及び移動性に起因して、良好な超微細パターンが形成できない。

【0014】例えば、特開平9-160246号公報、特開平9-211866号公報、特開平11-344808号公報、特開2000-122296号公報及び特開2000-187330号公報等では、トリフェニルスルホニウムペンタフルオロベンゼンスルホネート、トリス(tert-ブチルフェニル)スルホニウムペンタフルオロベンゼンスルホネート、トリス(tert-ブトキシフェニル)スルホニウムペンタフルオロベンゼンスルホネート、トリス(4-メチルフェニル)フェニルスルホニウム3,5-ビス(トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ビス(4-メチルフェニル)ベンゼンスルホニウム3,5-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼンスルホネート等を提案しているが、これらと組み合わせるポリマーは何れも酸不安定基として非環状のアセタール基を含有するため、アウトガスによる電子ビームの揺らぎ及びパターン側壁の荒れ等の問題を抱えている。

【0015】前述したように、電子線又は波長帯が1nm～30nm帯である極紫外線等の露光光を真空下で照射される場合に用いられる化学增幅型のポジ型レジストは、エネルギーービーム照射により発生した酸の揮発性が高いと共に酸が移動し易いこと、使用するポリマーのドライエッキング耐性が不足していること、基板との密着性が不良であること、エネルギーービームの照射中にポリマーに懸垂された保護基の分解脱離が生じてビームが揺

らぐ等の理由で所望のパターンが形成できること、エネルギーービームの照射により発生した酸の酸性度が弱いためにレジスト材料の感度が低すぎること等の大きな問題を有している。

【0016】ところで、露光光として電子線又は極紫外線等を用いて微細なパターンを形成する場合、レジストの膜厚が厚いときには、形成されたレジストパターンのアスペクト比が極めて大きくなる。レジストパターンのアスペクト比が大きいと、レジストパターンがその形状を保持できなくなってしまうという問題、つまりパターン倒れが生じるという問題がある。

【0017】従って、レジスト膜の厚さを250nm以下にする必要がある。レジスト膜の厚さが250nm以下であると、パターン倒れが生じ難くなると共にレジスト膜の解像度が向上する。

【0018】

【発明が解決しようとする課題】ところが、レジスト膜の厚さを250nmよりも薄くすると、レジスト膜の未露光部においてもアルカリ性現像液に対する溶解性が高くなってしまって、溶解性のコントラスト(未露光部の溶解性と露光部の溶解性とのコントラスト)が小さくなり、これによって、解像度が低下するという問題がある。

【0019】前記に鑑み、本発明は、レジスト膜の厚さを250nmよりも薄くしても、溶解性のコントラストが低下しないようにして、解像度の低下を抑制できるパターン形成方法を提供することを目的とする。

【0020】

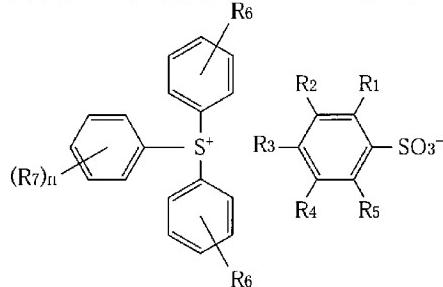
【課題を解決するための手段】前記の目的を達成するため、本件発明者らは、未露光部の溶解性(溶解レート)と露光部の溶解性(溶解レート)とのコントラストを向上させる方策について種々の検討を加えた結果、酸発生剤のカウンターアニオンを構成する芳香環のメタ位に電子吸引性基を導入すると、酸発生剤のベースポリマーに対する溶解阻害性が高くなることを見出した。本願発明は、この知見に基づいて成されたものであって、具体的には以下の構成によって実現される。

【0021】本発明に係るパターン形成方法は、酸の作用によりアルカリ性現像液に対する溶解性が変化するベースポリマーと、カウンターアニオンを構成する芳香環のメタ位に少なくとも1つの電子吸引性基が導入されておりエネルギーービームが照射されると酸を発生する酸発生剤とを有するポジ型の化学増幅型レジスト材料よりも、250nm以下の膜厚を持つレジスト膜を形成する工程と、レジスト膜に対して、電子線又は1nm帯～30nm帯の波長を持つ極紫外線を選択的に照射してパターン露光を行なう工程と、パターン露光されたレジスト膜を現像してレジストパターンを形成する工程とを備えている。

【0022】本発明に係るパターン形成方法によると、

酸発生剤のカウンターアニオンを構成する芳香環のメタ位に少なくとも1つの電子吸引性基が導入されているため、該酸発生剤は従来の酸発生剤に比べて疎水性が高くなるので、該酸発生剤のベースポリマーに対する溶解阻害性が高くなる。このため、レジスト膜の未露光部における露光部と接する領域、つまり少し露光される領域において、ベースポリマーはアルカリ性現像液に溶解し難くなる。従って、未露光部の溶解性と露光部の溶解性とのコントラストが大きくなるので、レジスト膜の解像性が向上する。

【0023】本発明に係るパターン形成方法は、レジスト膜に対してパターン露光を行なう工程とレジスト膜を現像する工程との間に、レジスト膜に対して120℃以上且つ150℃以下の温度下でポストベークを行なう工



(1)

【0027】一般式(1)において、R₂及びR₄は、同種又は異種であって、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基又はトリフルオロメチル基であり且つR₂及びR₄のうちの少なくとも1つは水素原子ではなく、R₁、R₃及びR₅は、同種又は異種であって、水素原子又はハロゲン原子であり、R₆及びR₇は、同種又は異種であって、水素原子又は炭素数1～4の直鎖状若しくは分枝状のアルキル基であり、nは1～3の整数である。

【0028】酸発生剤が一般式(1)で表わされる化合物を含む場合、一般式(1)において、R₆は水素原子又は炭素数1～4の直鎖状若しくは分枝状のアルキル基であり、R₇は炭素数1～4の直鎖状若しくは分枝状のアルキル基であることが好ましい。

【0029】また、酸発生剤が一般式(1)で表わされる化合物を含む場合、一般式(1)で表わされる化合物のカウンターアニオンは、ペンタフルオロベンゼンスルホネート、3-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート又は3,5-ジ-トリフルオロメチルベンゼンスルホネートであることが好ましい。

【0030】また、酸発生剤が一般式(1)で表わされる化合物を含む場合、酸発生剤は一般式(2)で表わされる化合物をさらに含むことが好ましい。

【0031】

【化8】

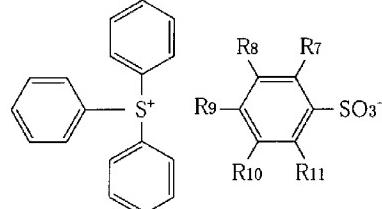
程を備えていることが好ましい。

【0024】ところで、本発明に係るパターン形成方法によると、酸発生剤のベースポリマーに対する溶解阻害性が高くなるので、レジスト膜の露光部においてもアルカリ性現像液に対する溶解性が低下するという問題がある。ところが、レジスト膜に対して120℃以上且つ150℃以下の温度下でポストベークを行なうと、レジスト膜の露光部におけるアルカリ性現像液に対する溶解性を向上させることができる。

【0025】本発明に係るパターン形成方法において、酸発生剤は、一般式(1)で表わされる化合物を含むことが好ましい。

【0026】

【化7】



(2)

30

【0032】一般式(2)において、R₈及びR₁₀は、同種又は異種であって、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基又はトリフルオロメチル基であり且つR₈及びR₁₀のうちの少なくとも1つは水素原子ではなく、R₇、R₉及びR₁₁は、同種又は異種であって、水素原子又はハロゲン原子である。

【0033】酸発生剤が一般式(2)で表わされる化合物を含む場合、一般式(2)で表わされる化合物のカウンターアニオンは、ペンタフルオロベンゼンスルホネート、3-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート又は3,5-ジ-トリフルオロメチルベンゼンスルホネートであることが好ましい。

【0034】酸発生剤が一般式(1)で表わされる化合物と一般式(2)で表わされる化合物とを含む場合、一般式(1)で表わされる化合物の一般式(2)で表わされる化合物に対する重量割合は、2.0以下で且つ0.2以上であることが好ましい。

【0035】酸発生剤が一般式(1)で表わされる化合物と一般式(2)で表わされる化合物とを含む場合、一般式(1)で表わされる化合物は、ジフェニル-2,4,6-

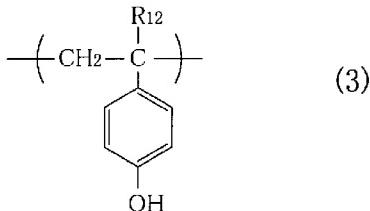
50

トリメチルフェニルスルホニウムペンタフルオロベンゼンスルホネート又はジフェニル-4-メチルフェニルスルホニウムペンタフルオロベンゼンスルホネートであり、一般式(2)で表わされる化合物は、トリフェニルスルホニウムペンタフルオロベンゼンスルホネート又はトリフェニルスルホニウム-3-トリフルオロメチルベンゼンスルホネートであることが好ましい。

【0036】本発明に係るパターン形成方法において、ベースポリマーは、一般式(3)で表わされる第1のモノマーユニットと、一般式(4)で表わされる第2のモノマーユニットと、一般式(5)で表わされる第3のモノマーユニットとを含むことが好ましい。

【0037】

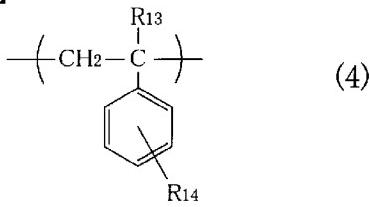
【化9】



【0038】一般式(3)において、R₁₂は水素原子又はメチル基である。

【0039】

【化10】



【0046】一般式(6)において、R₁₂は水素原子又はメチル基であり、R₁₃は水素原子又はメチル基であり、R₁₄は水素原子又は炭素数1～4の直鎖状若しくは分枝状のアルキル基であり、R₁₅は水素原子又はメチル基であり、R₁₆は酸不安定基であり、k、1及びmは、いずれも正の整数であって、0.25≤1/(k+1+m)≤0.10及び0.20≤m/(k+1+m)≤0.07を満たす。

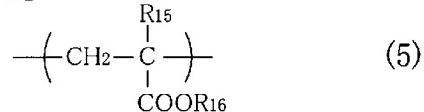
【0047】本発明に係るパターン形成方法において、ベースポリマーの重量平均分子量は5,000以上で且つ20,000以下であると共に、ベースポリマーの分散度は1.0以上で且つ2.5以下であることが好ましい。

【0048】

【0040】一般式(4)において、R₁₃は水素原子又はメチル基であり、R₁₄は水素原子又は炭素数1～4の直鎖状若しくは分枝状のアルキル基である。

【0041】

【化11】



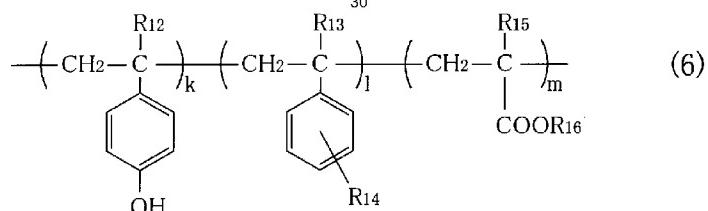
【0042】一般式(5)において、R₁₅は水素原子又はメチル基であり、R₁₆は酸不安定基である。

【0043】ベースポリマーが、一般式(3)で表わされる第1のモノマーユニットと、一般式(4)で表わされる第2のモノマーユニットと、一般式(5)で表わされる第3のモノマーユニットとを含む場合、一般式(5)におけるR₁₆は、tert-ブチル基、tert-ペンチル基、1-メチルシクロヘキシル基、テトラヒドロビラニル基、テトラヒドロフラニル基、1-アダマンチル基、2-メチル-2-アダマンチル基又は4-メチル-2-オキソ-4-テトラヒドロビラニル基であることが好ましい。

【0044】本発明に係るパターン形成方法において、ベースポリマーは、一般式(6)で表わされる化合物を含むことが好ましい。

【0045】

【化12】



【発明の実施の形態】以下、本発明の一実施形態に係るパターン形成方法について説明する。

【0049】まず、酸の作用によりアルカリ性現像液に対する溶解性が変化するベースポリマーと、カウンターアニオンを構成する芳香環のメタ位に少なくとも1つの電子吸引性基が導入されておりエネルギーービームが照射されると酸を発生する酸発生剤とを有するポジ型の化学增幅型レジスト材料を準備する。尚、化学增幅型レジスト材料には、ベースポリマー、酸発生剤、溶媒、有機塩基化合物及び界面活性剤等が含まれるが、これらについては後述する。

【0050】次に、回転塗布法等により、前記の化学增幅型レジスト材料をシリコンウェハ等の半導体基板上に塗布した後、ホットプレートにより、例え70～150

0°Cの温度下で60~120秒間加熱処理するプレベークを行なって、100nm~1000nmの厚さを有するレジスト膜を形成する。レジスト膜の膜厚としては、250nm以下例えば150nm~250nmであることが好ましく、150nm~200nmであることが特に好ましい。このようにすると、レジスト膜の解像度が向上すると共に、レジストパターンにおいてパターン倒れが生じ難くなる。

【0051】次に、レジスト膜に対して、電子線又は1nm帯~30nm帯の波長を持つ極紫外線を選択的に照射してパターン露光を行なった後、パターン露光が行なわれたレジスト膜に対して、ホットプレートにより60~120秒間加熱処理するポストベークを行なう。このようにすると、レジスト膜の露光部においては、電子線又は極紫外線の照射により酸が発生すると共に、酸の作用とポストベークの加熱作用とによって、ベースポリマーに含まれる酸不安定基が解離して、カルボン酸が生成されるので、ベースポリマーはアルカリ可溶性に変化する。

【0052】ポストベークの温度としては、120°C以上且つ150°C以下の範囲が好ましく、130°C以上且つ150°C以下の範囲が好ましい。このようにすると、酸発生剤の影響により溶解阻害性が高くなっているレジスト膜の露光部のアルカリ性現像液に対する溶解性が向上する。

【0053】次に、ポストベークが行なわれたレジスト膜に対して、スプレー法、パドル法又はディップ法等によりアルカリ性現像液を用いて30~120秒間の現像を行なった後、洗浄することにより、レジストパターンを形成する。

【0054】アルカリ現像液としては、例えば、アルカリ金属水酸化物、アンモニア水、アルキルアミン類、アルカノールアミン類、複素環式アミン、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド類等のアルカリ性化合物が、通常、0.01~20重量%、好ましくは1~5重量%の濃度となるように溶解されてなるアルカリ性水溶液が使用される。特に好ましいアルカリ性現像液は、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド類の水溶液である。また、前記アルカリ性水溶液からなる現像液には、例えば、メタノール若しくはエタノール等の水溶性有機溶剤又は界面活性剤等を適宜添加してもよい。

【0055】本実施形態によると、酸発生剤のカウンターアニオンを構成する芳香環のメタ位に少なくとも1つの電子吸引性基が導入されているため、該酸発生剤は従来の酸発生剤に比べて疎水性が高くなるので、該酸発生剤のベースポリマーに対する溶解阻害性が高くなる。このため、レジスト膜の未露光部における露光部と接する領域、つまり少し露光される領域において、ベースポリマーはアルカリ性現像液に溶解し難くなる。従って、未露光部の溶解性と露光部の溶解性とのコントラストが大

きくなるので、レジスト膜の解像性が向上する。

【0056】また、120°C以上且つ150°C以下の温度でポストベークするため、酸発生剤の影響により溶解阻害性が高くなっているレジスト膜の露光部のアルカリ性現像液に対する溶解性が向上する。

【0057】本実施形態に係るパターン形成方法に用いるベースポリマーは、酸の存在下では加熱しなくても直ちに分解する非環状のアセタール基等を酸不安定基として懸垂するポリマーとは異なり、酸の存在下において加熱されなければ分解及び解離をしない酸不安定基を懸垂している。従って、例えば電子線ビームの照射中にアウトガスを発生することが殆どないので、電子線ビームに搖らぎが起きる等の恐れは少ない。

【0058】ところで、このようなベースポリマーは、エッチング耐性が不足する恐れがあるが、これに対しては、スチレン単位の芳香環にアルキル基を導入したり、(メタ)アクリル酸エステルのエステル残基に脂環状炭化水素基を導入したりすることにより対応できる。

【0059】また、本実施形態に係るパターン形成方法に用いる酸発生剤としては、芳香族スルホニウム塩を使用しているが、低いエネルギーの照射量(高感度)でカルボン酸エステルを解離させると共に酸の揮発性又は移動性を極力抑制するために、酸発生剤のカウンターアニオンを構成する芳香環のメタ位に少なくとも1つの電子吸引性基(例えば、ハロゲン原子、ニトロ基、トリフルオロメチル基等)が導入されている。これにより、カウンターアニオン部位は特に強い酸性度を有する芳香族スルホン酸を生成する。

【0060】また、本実施形態に係るパターン形成方法に用いるレジスト材料によると、生成される酸の揮発及び移動が少ないので、P E D及び貯蔵安定性は問題にならない。

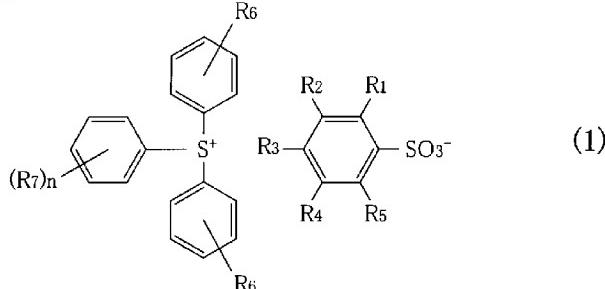
【0061】以下、本実施形態に係るパターン形成方法を評価するために行なった実験結果について説明する。

【0062】図1は、レジスト膜の膜厚と、ラインアンドスペースの解像性との関係を示しており、本実施形態及び従来例共に、E Bプロジェクション露光装置(加速電圧：100k eV)を用いてパターン露光を行なった後に、130°Cの温度下で90秒間のポストベークを行なった場合である。図1から分かるように、本実施形態のパターン形成方法によると、レジスト膜の膜厚を250nmよりも小さくしても、解像度が低下しないことが分かる。

【0063】図2は、ポストベークの温度と、ラインアンドスペースの解像性との関係を示しており、本実施形態及び従来例共に、200nmの厚さを持つレジスト膜に対してE Bプロジェクション露光装置(加速電圧：100k eV)を用いてパターン露光を行なった後に、90秒間のポストベークを行なった場合である。図2から、ポストベークの温度を120°C以上且つ150°C以

下に設定すると、レジスト膜の膜厚が小さくても、優れた解像性を得られることが分かる。

【0064】(酸発生剤)以下、本実施形態に係るパターン形成方法に用いる化学増幅型レジスト材料に含まれる酸発生剤について説明する。



【0067】一般式(1)において、R₂ 及びR₄ は、同種又は異種であって、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基又はトリフルオロメチル基であり且つR₂ 及びR₄ のうちの少なくとも1つは水素原子ではなく、R₁ 、R₃ 及びR₅ は、同種又は異種であって、水素原子又はハロゲン原子であり、R₆ 及びR₇ は、同種又は異種であって、水素原子又は炭素数1～4の直鎖状若しくは分枝状のアルキル基であり、nは1～3の整数である。尚、R₆ が水素原子又は炭素数1～4の直鎖状若しくは分枝状のアルキル基であり、R₇ が炭素数1～4の直鎖状若しくは分枝状のアルキル基であることがより好ましい。

【0068】尚、ハロゲン原子としてはフッ素原子、塩素原子又は臭素原子が挙げられる。

【0069】また、炭素数1～4の直鎖状若しくは分枝状のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基又はtert-ブチル基等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0070】一般式(1)で表わされる化合物のカウンターアニオンとしては、ペンタフルオロベンゼンスルホネート、3-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート又は3, 5-ジ-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート等が挙げられる。

【0071】そして、一般式(1)で表わされる化合物の代表例としては、ジフェニル-2, 4, 6-トリメチルフェニルスルホニウム ペンタフルオロベンゼンスルホネート又はジフェニル-4-メチルフェニルスルホニウム ペンタフルオロベンゼンスルホネートが挙げられる。

【0072】また、酸発生剤としては、一般式(1)で表わされる化合物と共に、一般式(2)で表わされる化合物を含むことが好ましい。

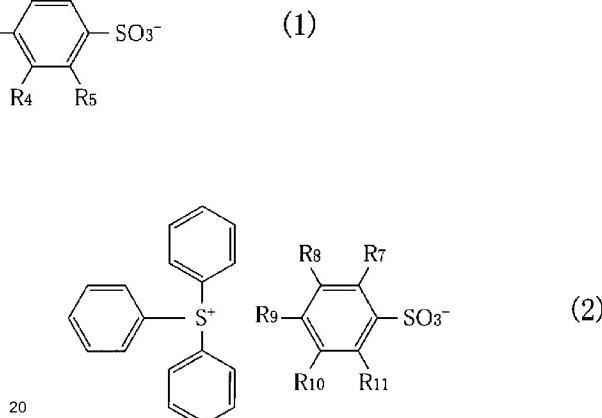
【0073】

【化13】

【0065】酸発生剤としては、一般式(1)で表わされる化合物を含むことが好ましい。

【0066】

【化13】



【0074】一般式(2)において、R₈ 及びR₁₀ は、同種又は異種であって、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基又はトリフルオロメチル基であり且つR₈ 及びR₁₀ のうちの少なくとも1つは水素原子ではなく、R₇ 、R₉ 及びR₁₁ は、同種又は異種であって、水素原子又はハロゲン原子である。

【0075】尚、ハロゲン原子としてはフッ素原子、塩素原子又は臭素原子が挙げられる。

【0076】また、炭素数1～4の直鎖状若しくは分枝状のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基又はtert-ブチル基等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0077】一般式(2)で表わされる化合物のカウンターアニオンとしては、ペンタフルオロベンゼンスルホネート、3-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート又は3, 5-ジ-トリフルオロメチルベンゼンスルホネートを用いることが好ましい。

【0078】そして、一般式(2)で表わされる化合物の代表例としては、トリフェニルスルホニウム ペンタフルオロベンゼンスルホネート又はトリフェニルスルホニウム 3-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート等が挙げられる。

【0079】一般式(1)及び一般式(2)で表わされる化合物は、いずれも強い酸性度を有するスルホン酸を発生させるため、カウンターアニオンの芳香環のメタ位に少なくとも1つの電子吸引性基（例えば、ハロゲン原子、ニトロ基、トリフルオロメチル基等）が導入されている。

【0080】一般式(1)で表わされる化合物のカチオンは、芳香環にアルキル基が導入された置換アリールスルホニウムであるため、現像液に対する溶解阻害効果が極めて高いため、パターン限界解像領域でのパターン潰れの防止効果が高い。また、一般式(2)で表わされる化合物のカチオンは、無置換アリールスルホニウムであるため、パターン限界解像領域でのパターン倒れの抑制効果が高い。

【0081】一般式(1)で表わされる化合物の具体例としては、例えば以下のものが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0082】ジフェニル 4-メチルフェニルスルホニウム ペンタフルオロベンゼンスルホネート、ジフェニル 4-メチルフェニルスルホニウム 2,5-ジクロロベンゼンスルホネート、ジフェニル 4-メチルフェニルスルホニウム 2,4,5-トリクロロベンゼンスルホネート、ジフェニル 4-メチルフェニルスルホニウム 3-ニトロベンゼンスルホネート、ジフェニル 4-メチルフェニルスルホニウム 3,5-ジニトロベンゼンスルホネート、ジフェニル 4-メチルフェニルスルホニウム 3-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジフェニル 4-メチルフェニルスルホニウム 3,5-ジ-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジフェニル 2,4-ジメチルフェニルスルホニウム ペンタフルオロベンゼンスルホネート、ジフェニル 2,4-ジメチルフェニルスルホニウム 2,5-ジクロロベンゼンスルホネート、ジフェニル 2,4-ジメチルフェニルスルホニウム 2,4,5-トリクロロベンゼンスルホネート、ジフェニル 2,4-ジメチルフェニルスルホニウム 3-ニトロベンゼンスルホネート、ジフェニル 2,4-ジメチルフェニルスルホニウム 3,5-ジニトロベンゼンスルホネート、ジフェニル 2,4-ジメチルフェニルスルホニウム 3-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジフェニル 2,4-ジメチルフェニルスルホニウム 3,5-ジ-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジフェニル 2,4,6-トリメチルフェニルスルホニウム ペンタフルオロベンゼンスルホネート、ジフェニル 2,4,6-トリメチルフェニルスルホニウム 2,5-ジクロロベンゼンスルホネート、ジフェニル 2,4,6-トリメチルフェニルスルホニウム 2,4,5-トリクロロベンゼンスルホネート、ジフェニル 2,4,6-トリメチルフェニルスルホニウム 3-ニトロベンゼンスルホネート、ジフェニル 2,4,6-トリメチルフェニルスルホニウム 3,5-ジニトロベンゼンスルホネート、ジフェニル 2,4,6-トリメチルフェニルスルホニウム 3-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジフェニル 2,4,6-トリメチルフェニルスルホニウム 3,5-ジ-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジフェニル 4-エチルフェニルスルホニウム ペンタフルオロベンゼンスルホネート、ジフェニル 4-エチルフェニルスルホニウム 2,5-ジクロロベンゼンスルホネート、ジフェニル 4-エチルフェニルスルホニウム 3-トリフルオ

スルホニウム 3,5-ジ-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート。

【0083】一般式(2)で表わされる化合物の例としては、例えば以下のものが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

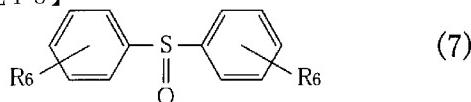
【0084】トリフェニルスルホニウム ペンタフルオロベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム 2,5-ジクロロベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム 2,4,5-トリクロロベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム 3-ニトロベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム 3,5-ジニトロベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム 3-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム 3,5-ジトリフルオロメチルベンゼンスルホネート。

【0085】一般式(1)で表わされる化合物は、例えば次のような方法で合成することができる。

【0086】すなわち、一般式(7)で表わされる化合物を、塩化メチレン、臭化メチレン、1,2-ジクロロエタン若しくはクロロホルム等のハロゲン化炭化水素の溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素の溶媒、又はこれらの溶媒とエチルエーテル、イソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、1,2-ジメチルエタン等のエーテル類とが混合された溶媒に溶解する。

【0087】

【化15】

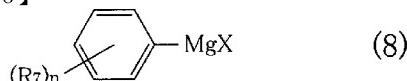


【0088】一般式(7)において、R₆は水素原子又は炭素数1～4の直鎖状若しくは分枝状のアルキル基である。

【0089】次に、一般式(7)で表わされる化合物が前記の溶媒に溶解してなる溶液に、一般式(8)で表わされるグリニャール試薬を-10℃～+100℃の温度下で添加した後、この溶液を0℃～100℃の温度下で0.5～10時間攪拌して、一般式(7)で表わされる化合物と一般式(8)で表わされるグリニャール試薬とを反応させる。尚、一般式(8)で表わされる試薬の、一般式(7)で表わされる化合物に対する混合割合は、モル比で0.5～3である。

【0090】

【化16】



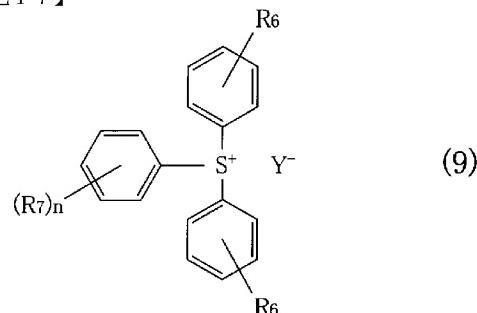
【0091】一般式(8)において、R₇は水素原子又は炭素数1～4の直鎖状若しくは分枝状のアルキル基であり、nは1～3の整数であり、Xはハロゲン原子であ

る。

【0092】次に、反応が終了すると、反応液を、0～30℃の温度下で、臭化水素酸水溶液、塩酸水溶液又はヨウ化水素酸水溶液等のハロゲン化水素酸水溶液で処理する。このようにすると、一般式(9)で表わされる化合物が得られる。

【0093】

【化17】



【0094】一般式(9)において、R₆及びR₇は、同種又は異種であって、水素原子又は炭素数1～4の直鎖状若しくは分枝状のアルキル基であり、nは1～3の整数であり、Yはハロゲン原子である。

【0095】次に、一般式(9)で表わされる化合物を、塩化メチレン、メタノール、エタノール、イソプロパノール、水又はこれらが混合された溶媒に溶解した後、該溶液に0.9～1.5モルの有機スルホン酸塩を添加し、その後、0～50℃の温度下で0.5～20時間攪拌して反応させると、一般式(1)で表わされる化合物が得られる。

【0096】尚、一般式(2)で表わされる化合物も、前述と同様の方法で得ることができる。

【0097】ところで、一般式(1)で表わされる化合物は、強酸を発生すると共にアルカリ性現像液に対する溶解阻害性が極めて高い。また、一般式(2)で表わされる化合物酸発生剤は、強酸を発生すると共にアルカリ性現像液に対する溶解阻害性が一般式(1)で表わされる化合物よりも低い。

【0098】従って、酸発生剤としては、一般式(1)で表わされる化合物が単独で含まれる酸発生剤、又は一般式(2)で表わされる化合物が単独で含まれる酸発生剤を用いることができるが、これら両方の化合物が含まれる酸発生剤を用いることがより好ましい。以下、その理由について説明する。

【0099】一般式(1)で表わされる化合物のみを含む酸発生剤を用いると、限界解像領域においてパターン倒れが発生しやすい。また、一般式(2)で表わされる化合物のみを含む酸発生剤を用いると、パターンが潰れ易いため解像性に限度がある。

【0100】ところが、一般式(1)で表わされる化合物と一般式(2)で表わされる化合物とを含む酸発生剤を用

いると、前述の問題が解消されて、高感度性及び高解像性を合わせ持つと共にパターン形状が良好になる。

【0101】この場合、一般式(1)で表わされる化合物の一般式(2)で表わされる化合物に対する重量割合は、2.0以下で且つ0.2以上であることが好ましい。その理由は次の通りである。すなわち、一般式(1)で表わされる化合物の一般式(2)で表わされる化合物に対する重量割合が2.0を超えると、レジスト膜の感度が低下すると共に、微細なレジストパターンを形成したときにパターン倒れが発生する恐れがある。一方、一般式(1)で表わされる化合物の一般式(2)で表わされる化合物に対する重量割合が0.2未満であると、溶解阻害性が低下するため、微細なレジストパターンを形成したときに、パターンが潰れて解像性が低下する恐れがある。

【0102】このような観点から、一般式(1)で表わされる化合物と一般式(2)で表わされる化合物とを混合して、高感度性及び高解像性を合わせ持つと共にパターン形状が良好であるレジストパターンを形成するために、以下の化合物を用いることが特に好ましい。

【0103】一般式(1)で表わされる化合物としては、以下のものが挙げられる。ジフェニル-2,4,6-トリメチルフェニルスルホニウム ペンタフルオロベンゼンスルホネート、ジフェニル-2,4,6-トリメチルフェニルスルホニウム 3-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジフェニル-2,4,6-トリメチルフェニルスルホニウム 3,5-ジ-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジフェニル-2,4,6-トリメチルフェニルスルホニウム 2,5-ジクロロベンゼンスルホネート、ジフェニル-4-メチルフェニルスルホニウム ペンタフルオロベンゼンスルホネート、ジフェニル-4-メチルフェニルスルホニウム 3-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジフェニル-4-メチルフェニルスルホニウム 3,5-ジ-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジフェニル-4-メチルフェニルスルホニウム 2,5-ジクロロベンゼンスルホネートがより好ましく、ジフェニル-2,4,6-トリメチルフェニルスルホニウム ペンタフルオロベンゼンスルホネート、ジフェニル-4-メチルフェニルスルホニウム ペンタフルオロベンゼンスルホネート。

【0104】また、一般式(2)で表わされる化合物としては、以下のものが挙げられる。

【0105】トリフェニルスルホニウム ペンタフルオロベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム 3-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム 3,5-ジ-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム 2,5-ジクロロベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウムペニタフルオロベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム 3-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート。

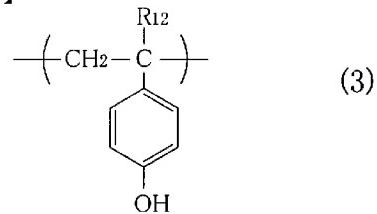
【0106】(ベースポリマー) 以下、本実施形態に係

るパターン形成方法に用いる化学增幅型レジスト材料に含まれるベースポリマーについて説明する。

【0107】ベースポリマーとしては、一般式(3)で表わされる第1のモノマーユニットと、一般式(4)で表わされる第2のモノマーユニットと、一般式(5)で表わされる第3のモノマーユニットとを含むことが好ましい。

【0108】

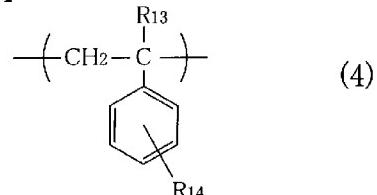
【化18】



【0109】一般式(3)において、R₁₂は水素原子又はメチル基である。

【0110】

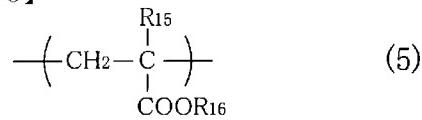
【化19】



【0111】一般式(4)において、R₁₃は水素原子又はメチル基であり、R₁₄は水素原子又は炭素数1～4の直鎖状若しくは分枝状のアルキル基である。炭素数1～4の直鎖状若しくは分枝状のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基又はtert-ブチル基等が挙げられる。

【0112】

【化20】

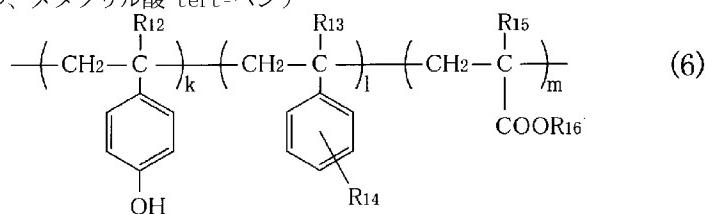


【0113】一般式(5)において、R₁₅は水素原子又はメチル基であり、R₁₆は酸不安定基である。酸不安定基としては、例えばtert-ブチル基、tert-ペンチル基、1-メチルシクロヘキシル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、1-アダマンチル基、2-メチル-2-アダマンチル基、4-メチル-2-オキソ-4-テトラヒドロピラニル基(メバロニックラクトニル基)、β-ヒドロキシ-β-メチル-δ-バレロラクトニル基、トリフェニルメチル基、1,1-ジフェニルエチル基、2-フェニル-2-プロピル基等が挙げられる。

【0114】一般式(3)で表わされる第1のモノマーユニットとしては、例えばp-ヒドロキシスチレン又はp-ヒドロキシ-α-メチルスチレン等が挙げられる。

【0115】一般式(4)で表わされる第2のモノマーユニットとしては、例えばスチレン、p-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-エチルスチレン、p-n-プロピルスチレン、p-イソプロピルスチレン、p-n-ブチルスチレン、p-イソブチルスチレン、p-sec-ブチルスチレン又はp-tert-ブチル等が挙げられる。

【0116】一般式(5)で表わされる第3のモノマーユニットとしては、例えばアクリル酸tert-ブチル、アクリル酸tert-ペンチル、アクリル酸1-メチルシクロヘキシル、アクリル酸テトラヒドロピラニル、アクリル酸テトラヒドロフラニル、アクリル酸1-アダマンチル、アクリル酸2-メチル-2-アダマンチル、アクリル酸4-メチル-2-オキソ-4-テトラヒドロピラニル、アクリル酸トリフェニルメチル、アクリル酸1,1-ジフェニルエチル、アクリル酸2-フェニル-2-プロピル、メタクリル酸tert-ブチル、メタクリル酸tert-ペンチル



【0119】一般式(6)において、R₁₂は水素原子又はメチル基であり、R₁₃は水素原子又はメチル基であり、R₁₄は水素原子又は炭素数1～4の直鎖状若しくは分枝状のアルキル基であり、R₁₅は水素原子又はメチル基であり、R₁₆は酸不安定基であり、k、l及びmは、いずれも正の整数であって、 $0 < 25 \leq 1 / (k + l + m) \leq 0$ 、 $0 < 10 \leq m / (k + l + m) \leq 0$ 、 $0 < 7 \leq l / (k + l + m) \leq 0$ を満たす。

【0120】一般式(6)で表わされるポリマーの具体例としては、以下のものが挙げられるが、これらに限られるものではない。また、これらのポリマーを単独で又は組み合わせて用いてもよい。

【0121】ポリ(p-ヒドロキシスチレン/スチレン/アクリル酸tert-ブチル)、ポリ(p-ヒドロキシスチレン/スチレン/アクリル酸tert-ペンチル)、ポリ(p-ヒドロキシスチレン/スチレン/アクリル酸1-メチルシクロヘキシル)、ポリ(p-ヒドロキシスチレン/スチレン/アクリル酸テトラヒドロピラニル)、ポリ(p-ヒドロキシスチレン/スチレン/アクリル酸1-アダマンチル)、ポリ(p-ヒドロキシスチレン/スチレン/アクリル酸2-メチル-2-アダマンチル)、ポリ(p-ヒドロキシスチレン/スチレン/アクリル酸4-メチル-2-オキソ-4-テトラヒドロピラニル)、ポリ(p-ヒドロキシスチレン/スチレン/アクリル酸トリフェニルメチル)、ポリ(p-ヒドロキシスチレン/スチレン/アクリル酸1,1-ジフェニルエチル)、ポリ(p-ヒドロキシスチレン/スチレン/アクリル酸2-フェニル-2-プロピル)、ポリ(p-ヒドロキシ- α -メチルスチレン/スチレン/アクリル酸2-メチル-2-エチルエチル)。

ル、メタクリル酸1-メチルシクロヘキシリ、メタクリル酸 テトラヒドロピラニル、メタクリル酸テトラヒドロ フラニル、メタクリル酸 1-アダマンチル、メタクリル 酸 2-メチル-2-アダマンチル、メタクリル酸4-メチル -2-オキソ-4-テトラヒドロピラニル、メタクリル 酸 トリフェニルメチル、メタクリル酸 1,1-ジフェニル エチル又はメタクリル酸 2-フェニル-2-プロピル等が挙 げられる。

【0117】一般式(3)で表わされる第1のモノマー、ニット、一般式(4)で表わされる第2のモノマー、ニット、及び一般式(5)で表わされる第3のモノマー、ニットを含むベースポリマーとしては、一般式(6)で表わされる化合物が挙げられる。

【0 1 1 8】

【化21】

$$\begin{array}{c}
 \text{R}_{15} \\
 | \\
 \left(-\text{CH}_2-\text{C}- \right)_m \\
 | \\
 \text{COOR}_{16}
 \end{array}
 \quad (6)$$

ン／アクリル酸 tert-ブチル）、ポリ（p-ヒドロキシ- α -メチルスチレン／スチレン／アクリル酸 tert-ペンチル）、ポリ（p-ヒドロキシスチレン／スチレン／メタクリル酸 tert-ブチル）、ポリ（p-ヒドロキシスチレン／スチレン／メタクリル酸 tert-ペンチル）、ポリ（p-ヒドロキシスチレン／スチレン／メタクリル酸1-メチルシクロヘキシル）、ポリ（p-ヒドロキシスチレン／スチレン／メタクリル酸 テトラヒドロピラニル）、ポリ（p-ヒドロキシスチレン／スチレン／メタクリル酸 1-アダマンチル）、ポリ（p-ヒドロキシスチレン／スチレン／メタクリル酸 2-メチル-2-アダマンチル）、ポリ（p-ヒドロキシスチレン／スチレン／メタクリル酸 4-メチル-2-オキソ-4-テトラヒドロピラニル）、ポリ（p-ヒドロキシスチレン／スチレン／メタクリル酸 トリフェニルメチル）、ポリ（p-ヒドロキシスチレン／スチレン／メタクリル酸 1,1-ジフェニルエチル）、ポリ（p-ヒドロキシスチレン／スチレン／メタクリル酸 2-フェニル-2-プロピル）、ポリ（p-ヒドロキシ- α -メチルスチレン／スチレン／メタクリル酸 tert-ブチル）、ポリ（p-ヒドロキシ- α -メチルスチレン／スチレン／メタクリル酸 tert-ペンチル）、ポリ（p-ヒドロキシスチレン／p-メチルスチレン／アクリル酸tert-ブチル）、ポリ（p-ヒドロキシスチレン／m-メチルスチレン／アクリル酸tert-ブチル）、ポリ（p-ヒドロキシスチレン／p-メチルスチレン／アクリル酸tert-ペンチル）、ポリ（p-ヒドロキシスチレン／m-メチルスチレン／アクリル酸 tert-ペンチル）、ポリ（p-ヒドロキシスチレン／p-メチルスチレン／アクリル酸 1-メチルシクロヘキシル）。

ル）、ポリ（p-ヒドロキシスチレン／m-メチルスチレン／アクリル酸 1-メチルシクロヘキシル）、ポリ（p-ヒドロキシスチレン／p-メチルスチレン／アクリル酸 テトラヒドロピラニル）、ポリ（p-ヒドロキシスチレン／p-メチルスチレン／アクリル酸 1-アダマンチル）、ポリ（p-ヒドロキシスチレン／m-メチルスチレン／アクリル酸 1-アダマンチル）、ポリ（p-ヒドロキシスチレン／p-メチルスチレン／アクリル酸 2-メチル-2-アダマンチル）、ポリ（p-ヒドロキシスチレン／m-メチルスチレン／アクリル酸 2-メチル-2-アダマンチル）、ポリ（p-ヒドロキシスチレン／p-メチルスチレン／アクリル酸 4-メチル-2-オキソ-4-テトラヒドロピラニル）、ポリ（p-ヒドロキシスチレン／m-メチルスチレン／アクリル酸 4-メチル-2-オキソ-4-テトラヒドロピラニル）、ポリ（p-ヒドロキシスチレン／p-メチルスチレン／アクリル酸トリフェニルメチル）、ポリ（p-ヒドロキシスチレン／p-メチルスチレン／アクリル酸 1,1-ジフェニルエチル）、ポリ（p-ヒドロキシスチレン／p-メチルスチレン／アクリル酸 2-フェニル-2-プロピル）、ポリ（p-ヒドロキシ- α -メチルスチレン／p-メチルスチレン／アクリル酸 tert-ブチル）、ポリ（p-ヒドロキシ- α -メチルスチレン／p-メチルスチレン／アクリル酸 tert-ペンチル）、ポリ（p-ヒドロキシスチレン／p-メチルスチレン／メタクリル酸 tert-ブチル）、ポリ（p-ヒドロキシスチレン／m-メチルスチレン／メタクリル酸 tert-ブチル）、ポリ（p-ヒドロキシスチレン／p-メチルスチレン／メタクリル酸 tert-ペンチル）、ポリ（p-ヒドロキシスチレン／m-メチルスチレン／メタクリル酸 tert-ペンチル）、ポリ（p-ヒドロキシスチレン／p-メチルスチレン／メタクリル酸 1-メチルシクロヘキシル）、ポリ（p-ヒドロキシスチレン／m-メチルスチレン／メタクリル酸 1-メチルシクロヘキシル）、ポリ（p-ヒドロキシスチレン／p-メチルスチレン／メタクリル酸 テトラヒドロピラニル）、ポリ（p-ヒドロキシスチレン／1-アダマンチル）、ポリ（p-ヒドロキシスチレン／m-メチルスチレン／メタクリル酸 1-アダマンチル）、ポリ（p-ヒドロキシスチレン／p-メチルスチレン／メタクリル酸 2-メチル-2-アダマンチル）、ポリ（p-ヒドロキシスチレン／m-メチルスチレン／メタクリル酸 2-メチル-2-アダマンチル）、ポリ（p-ヒドロキシスチレン／p-メチルスチレン／メタクリル酸 4-メチル-2-オキソ-4-テトラヒドロピラニル）、ポリ（p-ヒドロキシスチレン／m-メチルスチレン／メタクリル酸 4-メチル-2-オキソ-4-テトラヒドロピラニル）、ポリ（p-ヒドロキシスチレン／p-メチルスチレン／メタクリル酸 トリフェニルメチル）、ポリ（p-ヒドロキシスチレン／p-メチルスチレン／メタクリル酸 1,1-ジフェニルエチル）、ポリ（p-ヒドロキシスチレン／p-メチルスチレン／メタクリル酸 2-フェニル-2-プロピル）、ポリ（p-ヒドロキシスチレン／m-メチルスチレン／メタクリル酸 2-フェニル-2-プロピル）

スチレン／p-sec-ブチルスチレン／メタクリル酸 4-メチル-2-オキソ-4-テトラヒドロピラニル）、ポリ（p-ヒドロキシスチレン／p-tert-ブチルスチレン／アクリル酸 tert-ブチル）、ポリ（p-ヒドロキシスチレン／p-tert-ブチルスチレン／アクリル酸 tert-ベンチル）、ポリ（p-ヒドロキシスチレン／p-tert-ブチルスチレン／アクリル酸 1-メチルシクロヘキシル）、ポリ（p-ヒドロキシスチレン／p-tert-ブチルスチレン／アクリル酸 1-アダマンチル）、ポリ（p-ヒドロキシスチレン／p-tert-ブチルスチレン／アクリル酸 2-メチル-2-アダマンチル）、ポリ（p-ヒドロキシスチレン／p-tert-ブチルスチレン／アクリル酸 4-メチル-2-オキソ-4-テトラヒドロピラニル）、ポリ（p-ヒドロキシスチレン／p-tert-ブチルスチレン／アクリル酸 トリフェニルメチル）、ポリ（p-ヒドロキシスチレン／p-tert-ブチルスチレン／アクリル酸 1,1-ジフェニルエチル）、ポリ（p-ヒドロキシスチレン／p-tert-ブチルスチレン／アクリル酸 2-フェニル-2-プロピル）、ポリ（p-ヒドロキシ- α -メチルスチレン／p-tert-ブチルスチレン／アクリル酸 tert-ブチル）、ポリ（p-ヒドロキシ- α -メチルスチレン／p-tert-ブチルスチレン／アクリル酸 tert-ベンチル）、ポリ（p-ヒドロキシスチレン／p-tert-ブチルスチレン／メタクリル酸 tert-ブチル）、ポリ（p-ヒドロキシスチレン／p-tert-ブチルスチレン／メタクリル酸 tert-ベンチル）、ポリ（p-ヒドロキシスチレン／p-tert-ブチルスチレン／メタクリル酸 1-メチルシクロヘキシル）、ポリ（p-ヒドロキシスチレン／p-tert-ブチルスチレン／メタクリル酸 1-アダマンチル）、ポリ（p-ヒドロキシスチレン／p-tert-ブチルスチレン／メタクリル酸 2-メチル-2-アダマンチル）、ポリ（p-ヒドロキシスチレン／p-tert-ブチルスチレン／メタクリル酸 β -ヒドロキシ- β -メチル- δ -バレロラクトニル）、ポリ（p-ヒドロキシスチレン／p-tert-ブチルスチレン／メタクリル酸 トリフェニルメチル）、ポリ（p-ヒドロキシスチレン／p-tert-ブチルスチレン／メタクリル酸 1,1-ジフェニルエチル）、ポリ（p-ヒドロキシスチレン／p-tert-ブチルスチレン／メタクリル酸 2-フェニル-2-プロピル）、ポリ（p-ヒドロキシ- α -メチルスチレン／p-tert-ブチルスチレン／メタクリル酸 tert-ブチル）、ポリ（p-ヒドロキシ- α -メチルスチレン／p-tert-ブチルスチレン／メタクリル酸 tert-ベンチル）。

【0122】前記のポリマーのうち、次のポリマーは、高解像性及び耐エッティング性の点で特に優れている。尚、これらのポリマーを単独では組み合わせて用いてもよい。

【0123】ポリ(p-ヒドロキシスチレン/スチレン/アクリル酸tert-ブチル)、ポリ(p-ヒドロキシスチレン/スチレン/アクリル酸1-メチルシクロヘキシル)、ポリ(p-ヒドロキシスチレン/スチレン/アクリ

ル酸 1-アダマンチル)、ポリ(p-ヒドロキシスチレン/スチレン/アクリル酸 2-メチル-2-アダマンチル)、ポリ(p-ヒドロキシスチレン/スチレン/アクリル酸 β -ヒドロキシ- β -メチル- δ -バレロラクトニル)、ポリ(p-ヒドロキシスチレン/p-メチルスチレン/アクリル酸 tert-ブチル)、ポリ(p-ヒドロキシスチレン/m-メチルスチレン/アクリル酸 tert-ブチル)、ポリ(p-ヒドロキシスチレン/p-メチルスチレン/アクリル酸 1-メチルシクロヘキシリ)、ポリ(p-ヒドロキシスチレン/m-メチルスチレン/アクリル酸 1-メチルシクロヘキシリ)、ポリ(p-ヒドロキシスチレン/p-メチルスチレン/アクリル酸 1-アダマンチル)、ポリ(p-ヒドロキシスチレン/m-メチルスチレン/アクリル酸 1-アダマンチル)、ポリ(p-ヒドロキシスチレン/p-メチルスチレン/アクリル酸 2-メチル-2-アダマンチル)、ポリ(p-ヒドロキシスチレン/m-メチルスチレン/アクリル酸 β -ヒドロキシ- β -メチル- δ -バレロラクトニル)、ポリ(p-ヒドロキシスチレン/m-メチルスチレン/アクリル酸 tert-ブチル)、ポリ(p-ヒドロキシスチレン/p-tert-ブチルスチレン/アクリル酸 tert-ブチル)、ポリ(p-ヒドロキシスチレン/p-tert-ブチルスチレン/アクリル酸 1-メチルシクロヘキシリ)、ポリ(p-ヒドロキシスチレン/p-tert-ブチルスチレン/アクリル酸 1-アダマンチル)、ポリ(p-ヒドロキシスチレン/p-tert-ブチルスチレン/アクリル酸 2-メチル-2-アダマンチル)、ポリ(p-ヒドロキシスチレン/p-tert-ブチルスチレン/アクリル酸 β -ヒドロキシ- β -メチル- δ -バレロラクトニル)が好ましく、ポリ(p-ヒドロキシスチレン/スチレン/アクリル酸 tert-ブチル)、ポリ(p-ヒドロキシスチレン/スチレン/アクリル酸 1-アダマンチル)、ポリ(p-ヒドロキシスチレン/p-メチルスチレン/アクリル酸 tert-ブチル)、ポリ(p-ヒドロキシスチレン/p-メチルスチレン/アクリル酸 1-アダマンチル)、ポリ(p-ヒドロキシスチレン/m-メチルスチレン/アクリル酸 tert-ブチル)、ポリ(p-ヒドロキシスチレン/m-メチルスチレン/アクリル酸 β -ヒドロキシ- β -メチル- δ -バレロラクトニル)。

【0124】以下、一般式(6)で表わされるポリマーの合成方法について説明する。

【0125】まず、一般式(3)で表わされる第1のモノマーユニット、一般式(4)で表わされる第2のモノマーユニット、及び一般式(5)で表わされる第3のモノマーユニットを、モノマーに対して1~10倍容量の適當な溶媒、例えばトルエン、1,4-ジオキサン、テトラヒドロフラン、イソプロパノール又はメチルエチルケトン等に溶解して溶液を得る。

【0126】次に、得られた溶液を、窒素気流下において、目つモノマーに対して0.1~30重量%の重合開

始剤、例えばアゾイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオン酸メチル)、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、過酸化ベンゾイル又は過酸化ラウロイル等が存在する状態の50~150°Cの温度下において、1~20時間反応させた後、この反応生成物を高分子取得の常法に従って処理すると、一般式(6)で表わされるポリマーが得られる。

【0127】ところで、一般式(6)で表わされるポリマーの重量平均分子量(M_w)は、通常は3,000~50,000の範囲であり、好ましくは5,000~25,000の範囲であり、より好ましくは5,000~20,000の範囲である。また、分散度(M_w/M_n)は、通常は1.0~3.5であり、好ましくは1.0~2.5である。

【0128】(溶媒)以下、本実施形態に係るパターン形成方法に用いる化学增幅型レジスト材料に含まれる溶媒について説明する。

【0129】溶剤の具体例としては、例えば以下のものが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0130】メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸プロピル、酢酸2-エトキシエチル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、シクロヘキサン、メチルエチルケトン、2-ヘプタノン、β-プロピオラクトン、β-ブチラクトン、γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン、δ-バレロラクトン、1,4-ジオキサン、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、N-メチル-2-ピロリドン。

【0131】尚、これらの溶媒は、これらは単独で用いてもよいし、2種以上組み合わせて用いてもよい。

【0132】溶媒の量としては、いずれのレジスト材料を用いる場合でも、全固形分の重量に対して、通常は3~40倍重量の範囲であり、好ましくは7~20倍重量の範囲である。

【0133】(有機塩基化合物)以下、本実施形態に係るパターン形成方法に用いる化学增幅型レジスト材料に含まれる有機塩基化合物について説明する。

【0134】感度調整等の目的で添加される有機塩基化合物の具体例としては、例えば以下のものが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0135】ピリジン、ピコリン、トリエチルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリ-n-オクチルアミン、ジオクチルメチルアミン、ジシクロヘキシルメチルアミン、N-

メチルピロリジン、N-メチルピペリジン、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、ジメチルデシルアミン、ジメチルヘキサデシルアミン、トリベンジルアミン、トリス[2-(2-メトキシエトキシ)エチル]アミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラ-n-ブチルアンモニウムヒドロキシド、ポリビニルピリジン、ポリ(ビニルピリジン/メタクリル酸メチル)。尚、これらは単独で用いてもよいし、2種以上組み合わせて用いてもよい。

【0136】塩基性有機化合物の使用量としては、いずれのレジスト材料を用いる場合でも、ポリマーの全重量に対して、通常は0.000001~1重量%の範囲であり、好ましくは0.00001~0.5重量%の範囲である。

【0137】(界面活性剤)以下、本実施形態に係るパターン形成方法に用いる化学增幅型レジスト材料に必要に応じて添加される界面活性剤について説明する。

【0138】界面活性剤の具体例としては、次のものが挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【0139】フロラード(商品名:住友スリーエム(株)製)、サーフロン(商品名:旭硝子(株)製)、ユニダイン(商品名:ダイキン工業(株)製)、メガファック(商品名:大日本インキ(株)製)、エフトップ(商品名:トーケムプロダクツ(株)製)等のフッ素含有ノニオン系界面活性剤、又は、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリオキシエチレンセチルエーテル等。

【0140】必要に応じて添加される界面活性剤の使用量としては、いずれのレジスト材料を用いる場合でも、ポリマーの全重量に対して、それぞれ通常は0.000001~1重量%の範囲であり、好ましくは0.00001~0.5重量%の範囲である。

【0141】(ベースポリマーの合成例1)以下、一般式(6)で表わされるベースポリマーであるポリ(p-ヒドロキシスチレン/スチレン/アクリル酸tert-ブチル)の合成例について説明する。

【0142】まず、p-ヒドロキシスチレン(84.1g)、スチレン(20.8g)及びアクリル酸tert-ブチル(12.8g)よりなる原材料をイソプロパノール(400mL)に溶解した後、該溶解液にアゾビスイソブチロニトリル(14.1g)を添加し、その後、窒素気流下での80°Cの温度下で6時間反応させた。

【0143】次に、反応生成物を水(10L)中に注入して沈殿させ、これにより得られる析出晶を濾取、減圧及び乾燥して、ポリ(p-ヒドロキシスチレン/スチレン/アクリル酸tert-ブチル)よりなる微褐色粉末晶(95g)を得た。得られた共重合体の構成比率を13CNMR測定法により求めたところ、p-ヒドロキシスチレン単位:スチレン単位:アクリル酸tert-ブチル単位=

7:2:1であった。また、ポリスチレンを標準とするゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定により求められた、共重合体の重量平均分子量(M_w)は約10,000であり、分散度(M_w/M_n)は約1.9であった。

【0144】(ベースポリマーの合成例2)以下、一般式(6)で表わされるベースポリマーであるポリ(p-ヒドロキシスチレン/p-メチルスチレン/アクリル酸tert-ブチル)の合成例について説明する。

【0145】まず、合成例1におけるスチレン(20.8 g)がp-メチルスチレン(23.6 g)に置き換えられた原材料に対して、合成例1と同様の合成及び後処理を行なって、ポリ(p-ヒドロキシスチレン/p-メチルスチレン/アクリル酸tert-ブチル)よりなる微褐色粉末晶(9.6 g)を得た。得られた共重合体の構成比率を13 CNMP測定法により求めたところ、p-ヒドロキシスチレン単位:p-メチルスチレン単位:アクリル酸tert-ブチル単位=7:2:1であった。また、ポリスチレンを標準とするゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定法により求められた、共重合体の重量平均分子量(M_w)は約10,500であり、分散度(M_w/M_n)は約1.85であった。

【0146】(ベースポリマーの合成例3)以下、一般式(6)で表わされるベースポリマーであるポリ(p-ヒドロキシスチレン/スチレン/アクリル酸1-アダマンチル)の合成例について説明する。

【0147】まず、p-ヒドロキシスチレン(87.7 g)、スチレン(18.7 g)及びアクリル酸1-アダマンチル(18.6 g)をイソプロパノール(400 mL)に溶解した後、該溶解液に2,2-アゾビス(2-メチルプロピオン酸メチル)(商品名:V-601, 和光純薬工業(株)製)(10.0 g)を添加し、その後、窒素気流下での80°Cの温度下で6時間反応させた。

【0148】次に、反応生成物を水(10 L)中に注入して沈殿させ、これにより得られる析出晶を濾取、減圧及び乾燥して、ポリ(p-ヒドロキシスチレン/スチレン/アクリル酸1-アダマンチル)よりなる微褐色粉末晶(100 g)を得た。得られた共重合体の構成比率を13 CNMP測定法により求めたところ、p-ヒドロキシスチレン単位:スチレン単位:アクリル酸1-アダマンチル単位=73:18:9であった。また、ポリスチレンを標準としたゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定法により求められた、共重合体の重量平均分子量(M_w)は約9,800であり分散度(M_w/M_n)は約1.80であった。

【0149】(酸発生剤の合成例1)以下、一般式(1)で表わされる化合物であるジフェニル-2,4,6-トリメチルフェニルスルホニウムペンタフルオロベンゼンスルホネートの合成例について説明する。

【0150】(第1段階)まず、ジフェニルスルホキシ

ド(24.0 g)を窒素雰囲気中においてテトラヒドロフラン(600 mL)に溶解した後、溶解液にクロロトリメチルシラン(31.5 g)を注入する。次に、溶解液に、2-ブロモメチレン(60 g)及びマグネシウム(4.70 g)から常法により得られたグリニヤール試薬を氷冷下で滴下した後、これらと同じ温度下で3時間反応させた。反応が終了すると、反応液に24%臭化水素酸水溶液(480 mL)を0~5°Cの温度下で滴下した後、これにトルエン(600 mL)を注入して攪拌した。次に、攪拌された反応液を分液した後、分液から12%臭化水素酸水溶液(120 mL)で有機層を2回抽出し、その後、抽出された有機層から塩化メチレン(480 mL)で有機層を3回抽出した。得られた有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧下で濃縮して、ジフェニル-2,4,6-トリメチルフェニルスルホニウムプロマイドよりなる白色結晶(22.0 g)を得た。得られた白色結晶の特性は次の通りである。

【0151】融点:199~200°C

^1H NMR(CDC13) δ ppm: 2.36(6H, s, CH₃×2)、2.43(3H, s, CH₃)、7.21(2H, 7.69-7.74(4H, m, Ar-H)、7.75-7.79(6H, m, Ar-H)

【0152】(第2段階)次に、第1段階で得られたジフェニル-2,4,6-トリメチルフェニルスルホニウムプロマイドよりなる白色結晶(19.3 g; 0.05 mol)をメタノール(100 mL)に溶解した後、溶解液にペントアフルオロベンゼンスルホン酸テトラメチルアンモニウム塩(20.9 g; 0.065 mol)を加え、その後、室温下で4時間攪拌、反応させた。反応が終了すると、反応液を濃縮して得た残渣に水(100 mL)及び塩化メチレン(100 mL)を注入して攪拌し静置した。次に、有機層を分取した後、水洗(100 mL × 1回+50 mL × 1回)し、その後、無水MgSO₄で乾燥した。乾燥剤を濾別した後、減圧下で濃縮して、ジフェニル-2,4,6-トリメチルフェニルスルホニウムペンタフルオロベンゼンスルホネートよりなる白色結晶(26.8 g)を得た。得られた白色結晶の特性は次の通りである。

【0153】融点:132~133°C

^1H NMR(CDC13) δ ppm: 2.31(6H, s, CH₃×2)、2.41(3H, s, CH₃)、7.08(2H, s, Ar-H)、7.50-7.51(4H, s, Ar-H)、7.63-7.82(6H, m, Ar-H)

【0154】(酸発生剤の合成例2)以下、一般式(1)で表わされる化合物であるトリフェニルスルホニウムペンタフルオロベンゼンスルホネートの合成例について説明する。

【0155】(第1段階)酸発生剤の合成例1の第1段階で用いた2-ブロモメチレンをブロモベンゼン(47.3 g)に代えた以外は、合成例1の第1段階と同様の反応及び後処理を行なって、トリフェニルスルホニウムプロマイドよりなる白色結晶(20.2 g)を得た。

得られた白色結晶の特性は次の通りである。

【O 156】融点：288-290°C

1HNMR(CDC13) δ ppm : 7.72-7.89(15H, m, Ar-H)

【O 157】(第2段階) 次に、第1段階で得られたトリフォフェニルスルホニウムプロマイド(1.7. 2 g; 0.05 mol)及びペンタフルオロベンゼンスルホン酸テトラメチルアンモニウム塩(2.0. 9 g; 0.065 mol)を用いて、酸発生剤の合成例2の第2段階と同様の反応及び後処理を行なって、トリフェニルスルホニウムペンタフルオロベンゼンスルホネートよりなる無色

合成例	化 合 物 名	外観・融点	¹ HNMR(CDCl ₃) δ ppm
3	ジフェニル-2,4,6-トリメチルフェニルスルホニウム 2,5-ジクロロベンゼンスルホネート	微黄色 粘稠油状物	2.30(6H, s, CH ₃ × 2), 2.40(3H, s, CH ₃), 7.13-7.29(4H, m, Ar-H), 7.62-7.71(10H, m, Ar-H), 8.02(1H, s, Ar-H)
4	ジフェニル-2,4,6-トリメチルフェニルスルホニウム 3-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート	無色鱗片状晶 (アセトンから再結晶)	2.31(6H, s, CH ₃ × 2), 2.40(3H, s, CH ₃), 7.17(2H, s, Ar-H), 7.37-7.39(1H, d, Ar-H), 7.48-7.50(1H, d, Ar-H), 7.62-7.73(10H, m, Ar-H), 8.05-8.07(1H, d, Ar-H), 8.13(1H, s, Ar-H)
5	ジフェニル-2,4,6-トリメチルフェニルスルホニウム 3-ニトロベンゼンスルホネート	微黄色 粘稠油状物	2.33(6H, s, CH ₃ × 2), 2.41(3H, s, CH ₃), 7.19(2H, s, Ar-H), 7.43-7.47(1H, t, Ar-H), 7.63-7.75(10H, m, Ar-H), 8.03-8.10(2H, d, Ar-H), 8.23-8.25(1H, d, Ar-H), 8.64(1H, s, Ar-H)
6	トリフェニルスルホニウム 2,5-ジクロロベンゼンスルホネート	微黄色結晶	
7	トリフェニルスルホニウム 3,5-ジトリフルオロメチルベンゼンスルホネート	白色結晶 127-128°C	7.61-7.69(16H, m, Ar-H), 8.36(2H, s, Ar-H)
8	ジフェニル-4-メチルフェニルスルホニウム ベンタフルオロベンゼンスルホネート	無色 粘稠油状物	2.47(3H, s, CH ₃), 7.48-7.50(2H, d, Ar-H), 7.66-7.76(12H, m, Ar-H)

【O 161】尚、合成例3、4、5、8で得られる化合物は、一般式(1)で表わされる化合物であり、合成例6、7で得られる化合物は、一般式(2)で表わされる化合物である。

【O 162】(実施例1)以下、本発明に係るパターン

ポリ(p-ヒドロキシスチレン/スチレン/アクリル酸tert-ブチル) [ベース
ポリマーの合成例1の化合物] 6.0 g
ジフェニル-2,4,6-トリメチルフェニルスルホニウムベンタフルオロベンゼン
スルホネート [酸発生剤の合成例1の化合物] 0.3 g
ジシクロヘキシルメチルアミン 0.01 g
フッ素含有ノニオン系界面活性剤 [市販品] 0.1 g
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 60.0 g

【O 165】次に、前記の化学增幅型レジスト材料を0.1 μmのメンブランフィルターで濾過した後、シリコン基板10上にスピンドルコートし、その後、ホットプレートにより130°Cの温度下で90秒間のプリベークを行なって、図3(a)に示すように、0.2 μmの厚さを持つレジスト膜11を得た。

【O 166】次に、図3(b)に示すように、レジスト膜

粘稠油状物(1.9. 1 g)を得た。得られた無色粘稠油状物の特性は次の通りである。

【O 158】1HNMR(CDC13) δ ppm : 7.25-7.80(15H, m, Ar-H)

【O 159】(酸発生剤の合成例3～8)以下、酸発生剤の合成例1と同様の方法で各種の酸発生剤を合成した。合成例3～8により得られた各化合物の物性を【表1】に示す。

【O 160】

10 【表1】

形成方法の実施例1について、図3(a)～(d)を参照しながら説明する。

【O 163】まず、次の組成を有する化学增幅型レジスト材料を準備した。

【O 164】

11に対して、E Bプロジェクション露光装置(加速電圧100 keV)より出射された電子線12をマスク13を介して照射してパターン露光を行なった。

【O 167】次に、図3(c)に示すように、パターン露光が行なわれたレジスト膜11に対して、ホットプレートを用いて130°Cの温度下で90秒間のポストベーク14を行なった。

【0168】次に、図3(d)に示すように、ポストベークされたレジスト膜11に対して、2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて現像を行なった後、水洗して、レジスト膜11の未露光部からなるレジストパターン15を形成した。

【0169】得られたレジストパターン15は、10.0 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ の感度で80nmのラインアンドスペース

ポリ(p-ヒドロキシスチレン/スチレン/アクリル酸tert-ブチル)	6.0 g
トリフェニルスルホニウム ペンタフルオロベンゼンスルホネート〔酸発生剤の合成例2の化合物〕	0.3 g
ジシクロヘキシルメチルアミン	0.01 g
フッ素含有ノニオン系界面活性剤〔市販品〕	0.1 g
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	60.0 g

【0173】次に、前記の化学增幅型レジスト材料を用いて実施例1と同様にしてレジストパターンを形成した。

【0174】得られたレジストパターンは、7.6 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ の感度で100nmのラインアンドスペースの解像度を有していたと共に、パターン形状としては膜表層部が少し丸みを帯びていた。

ポリ(p-ヒドロキシスチレン/スチレン/アクリル酸tert-ブチル)	6.0 g
ジフェニル-2,4,6-トリメチルフェニルスルホニウム 2,5-ジクロロベンゼンスルホネート〔酸発生剤の合成例3の化合物〕	0.3 g
ジシクロヘキシルメチルアミン	0.01 g
フッ素含有ノニオン系界面活性剤〔市販品〕	0.1 g
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	60.0 g

【0178】次に、前記の化学增幅型レジスト材料を0.1 μm のメンプランフィルターで濾過した後、シリコン基板20上にスピンドルコートし、その後、ホットプレートにより130°Cの温度下で90秒間のプリベークを行なって、図4(a)に示すように、0.2 μm の厚さを持つレジスト膜21を得た。

【0179】次に、図4(b)に示すように、極紫外線露光装置(NA:0.1)から射出された後、図示しないマスクにより反射されてきた極紫外線(波長:13.5 nm帯)22を照射してパターン露光を行なった。

【0180】次に、図4(c)に示すように、パターン露光が行なわれたレジスト膜21に対して、ホットプレートを用いて130°Cの温度下で90秒間のポストベーク23を行なった。

ポリ(p-ヒドロキシスチレン/スチレン/アクリル酸tert-ブチル)	6.0 g
ジフェニル-2,4,6-トリメチルフェニルスルホニウム 3-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート〔酸発生剤の合成例4の化合物〕	0.3 g
ジシクロヘキシルメチルアミン	0.01 g
フッ素含有ノニオン系界面活性剤〔市販品〕	0.1 g
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	60.0 g

【0186】次に、前記の化学增幅型レジスト材料を用いて実施例1と同様にしてレジストパターンを形成し

スの解像度を有していたと共に、パターン形状は矩形であって良好であった。

【0170】(実施例2)以下、本発明に係るパターン形成方法の実施例2について説明する。

【0171】まず、次の組成を有する化学增幅型レジスト材料を準備した。

【0172】
ポリ(p-ヒドロキシスチレン/スチレン/アクリル酸tert-ブチル)	6.0 g
トリフェニルスルホニウム ペンタフルオロベンゼンスルホネート〔酸発生剤の合成例2の化合物〕	0.3 g
ジシクロヘキシルメチルアミン	0.01 g
フッ素含有ノニオン系界面活性剤〔市販品〕	0.1 g
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	60.0 g

【0175】(実施例3)以下、本発明に係るパターン形成方法の実施例3について、図4(a)~(d)を参照しながら説明する。

【0176】まず、次の組成を有する化学增幅型レジスト材料を準備した。

【0177】

【0177】
ポリ(p-ヒドロキシスチレン/スチレン/アクリル酸tert-ブチル)	6.0 g
ジフェニル-2,4,6-トリメチルフェニルスルホニウム 2,5-ジクロロベンゼンスルホネート〔酸発生剤の合成例3の化合物〕	0.3 g
ジシクロヘキシルメチルアミン	0.01 g
フッ素含有ノニオン系界面活性剤〔市販品〕	0.1 g
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	60.0 g

【0181】次に、図4(d)に示すように、ポストベークされたレジスト膜21に対して、2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて現像を行なった後、水洗して、レジスト膜21の未露光部からなるレジストパターン24を形成した。

【0182】得られたレジストパターン24は、8.5 mJ/cm² の感度で70nmのラインアンドスペースの解像度を有していたと共に、パターン形状は矩形であって良好であった。

【0183】(実施例4)以下、本発明に係るパターン形成方法の実施例4について説明する。

【0184】まず、次の組成を有する化学增幅型レジスト材料を準備した。

【0185】

【0185】
ポリ(p-ヒドロキシスチレン/スチレン/アクリル酸tert-ブチル)	6.0 g
ジフェニル-2,4,6-トリメチルフェニルスルホニウム 3-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート〔酸発生剤の合成例4の化合物〕	0.3 g
ジシクロヘキシルメチルアミン	0.01 g
フッ素含有ノニオン系界面活性剤〔市販品〕	0.1 g
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	60.0 g

た。

【0187】得られたレジストパターンは、 $13.3 \mu C/cm^2$ の感度で $80 nm$ のラインアンドスペースの解像度を有していたと共に、パターン形状はほぼ矩形状であった。

ポリ(p-ヒドロキシスチレン/スチレン/アクリル酸tert-ブチル)	6.0 g
ジフェニル-2,4,6-トリメチルフェニルスルホニウム 3-ニトロベンゼンスルホネート [酸発生剤の合成例5の化合物]	0.3 g
ジシクロヘキシルメチルアミン.....	0.01 g
フッ素含有ノニオン系界面活性剤 [市販品]	0.1 g
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	60.0 g

【0191】次に、前記の化学增幅型レジスト材料を用いて実施例3と同様にしてレジストパターンを形成した。

【0192】得られたレジストパターンは、 $7.8 mJ/cm^2$ の感度で $70 nm$ のラインアンドスペースの解像度を有していたと共に、パターン形状はほぼ矩形であ

【0188】(実施例5)以下、本発明に係るパターン形成方法の実施例5について説明する。

【0189】まず、次の組成を有する化学增幅型レジスト材料を準備した。

【0190】

ポリ(p-ヒドロキシスチレン/スチレン/アクリル酸tert-ブチル)	6.0 g
ジフェニルスルホニウム 3-ニトロベンゼンスルホネート [酸発生剤の合成例5の化合物]	0.3 g
ジシクロヘキシルメチルアミン.....	0.01 g
フッ素含有ノニオン系界面活性剤 [市販品]	0.1 g
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	60.0 g

【0193】(実施例6)以下、本発明に係るパターン形成方法の実施例6について説明する。

【0194】まず、次の組成を有する化学增幅型レジスト材料を準備した。

【0195】

ポリ(p-ヒドロキシスチレン/スチレン/アクリル酸tert-ブチル)	6.0 g
トリフェニルスルホニウム 2,5-ジクロロベンゼンスルホネート [酸発生剤の合成例6の化合物]	0.3 g
ジシクロヘキシルメチルアミン.....	0.01 g
フッ素含有ノニオン系界面活性剤 [市販品]	0.1 g
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	60.0 g

【0196】次に、前記の化学增幅型レジスト材料を用いて実施例1と同様にしてレジストパターンを形成した。

【0197】得られたレジストパターンは、 $5.0 \mu C/cm^2$ の感度で $90 nm$ のラインアンドスペースの解像度を有していたと共に、パターン形状としては膜表層

部が少し丸みを帯びていた。

【0198】(実施例7)以下、本発明に係るパターン形成方法の実施例7について説明する。

【0199】まず、次の組成を有する化学增幅型レジスト材料を準備した。

【0200】

ポリ(p-ヒドロキシスチレン/スチレン/アクリル酸tert-ブチル)	6.0 g
トリフェニルスルホニウム 3,5-ジ-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート [酸発生剤の合成例7の化合物]	0.3 g
ジシクロヘキシルメチルアミン.....	0.01 g
フッ素含有ノニオン系界面活性剤 [市販品]	0.1 g
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	60.0 g

【0201】次に、前記の化学增幅型レジスト材料を用いて実施例3と同様にしてレジストパターンを形成した。

【0202】得られたレジストパターンは、 $6.5 mJ/cm^2$ の感度で $80 nm$ のラインアンドスペースの解像度を有していたと共に、パターン形状はほぼ矩形であ

った。

【0203】(実施例8)以下、本発明に係るパターン形成方法の実施例7について説明する。

【0204】まず、次の組成を有する化学增幅型レジスト材料を準備した。

【0205】

ポリ(p-ヒドロキシスチレン/スチレン/アクリル酸tert-ブチル)	6.0 g
ジフェニル-2,4,6-トリメチルフェニルスルホニウム ペンタフルオロベンゼンスルホネート	0.1 g
トリフェニルスルホニウム ペンタフルオロベンゼンスルホネート	0.2 g
ジシクロヘキシルメチルアミン.....	0.01 g

フッ素含有ノニオン系界面活性剤 [市販品] 0. 1 g
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 60. 0 g

【0206】次に、前記の化学增幅型レジスト材料を用いて実施例1と同様にしてレジストパターンを形成した。

【0207】得られたレジストパターンは、 $5.2 \mu\text{m} / \text{cm}^2$ の感度で 80 nm のラインアンドスペースの解像度を有していたと共に、パターン形状はほぼ矩形状で

ポリ (p-ヒドロキシスチレン/p-メチルスチレン/アクリル酸tert-ブチル) [ベースポリマーの合成例2の化合物] 6. 0 g
ジフェニル-2,4,6-トリメチルフェニルスルホニウム ペンタフルオロベンゼンスルホネート 0. 1 g
トリフェニルスルホニウム ペンタフルオロベンゼンスルホネート 0. 2 g
ジシクロヘキシルメチルアミン 0. 02 g
フッ素含有ノニオン系界面活性剤 [市販品] 0. 1 g
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 40. 0 g
プロピレングリコールモノメチルエーテル 20. 0 g

【0211】次に、前記の化学增幅型レジスト材料を用いて実施例3と同様にしてレジストパターンを形成した。

【0212】得られたレジストパターンは、 $7.0 \mu\text{m} / \text{cm}^2$ の感度で 80 nm のラインアンドスペースの解像度を有していたと共に、パターン形状はほぼ矩形である

ポリ (p-ヒドロキシスチレン/スチレン/アクリル酸 1-アダマンチル) [ベースポリマーの合成例3の化合物] 6. 0 g
ジフェニル-2,4,6-トリメチルフェニルスルホニウム ペンタフルオロベンゼンスルホネート 0. 1 g
トリフェニルスルホニウム ペンタフルオロベンゼンスルホネート 0. 2 g
ジシクロヘキシルメチルアミン 0. 02 g
フッ素含有ノニオン系界面活性剤 [市販品] 0. 1 g
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 40. 0 g
プロピレングリコールモノメチルエーテル 20. 0 g

【0216】次に、前記の化学增幅型レジスト材料を用いて実施例1と同様にしてレジストパターンを形成した。

【0217】得られたレジストパターンは、 $9.4 \mu\text{m} / \text{cm}^2$ の感度で 80 nm のラインアンドスペースの解像度を有していたと共に、パターン形状はほぼ矩形状である

ポリ (p-ヒドロキシスチレン/スチレン/アクリル酸tert-ブチル) 6. 0 g
ジフェニル-4-メチルフェニルスルホニウムペンタフルオロベンゼンスルホネート [酸発生剤の合成例8の化合物] 0. 3 g
ジシクロヘキシルメチルアミン 0. 01 g
フッ素含有ノニオン系界面活性剤 [市販品] 0. 1 g
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 60. 0 g

次に、前記の化学增幅型レジスト材料を用いて実施例3と同様にしてレジストパターンを形成した。

【0221】得られたレジストパターンは、 $10.8 \mu\text{m} / \text{cm}^2$ の感度で 80 nm のラインアンドスペースの解像度を有していたと共に、パターン形状はほぼ矩形である

あった。

【0208】(実施例9)以下、本発明に係るパターン形成方法の実施例9について説明する。

【0209】まず、次の組成を有する化学增幅型レジスト材料を準備した。

【0210】

ポリ (p-ヒドロキシスチレン/p-メチルスチレン/アクリル酸tert-ブチル) [ベースポリマーの合成例2の化合物] 6. 0 g
ジフェニル-2,4,6-トリメチルフェニルスルホニウム ペンタフルオロベンゼンスルホネート 0. 1 g
トリフェニルスルホニウム ペンタフルオロベンゼンスルホネート 0. 2 g
ジシクロヘキシルメチルアミン 0. 02 g
フッ素含有ノニオン系界面活性剤 [市販品] 0. 1 g
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 40. 0 g
プロピレングリコールモノメチルエーテル 20. 0 g

あった。

【0213】(実施例10)以下、本発明に係るパターン形成方法の実施例10について説明する。

【0214】まず、次の組成を有する化学增幅型レジスト材料を準備した。

【0215】

ポリ (p-ヒドロキシスチレン/スチレン/アクリル酸 1-アダマンチル) [ベースポリマーの合成例3の化合物] 6. 0 g
ジフェニル-2,4,6-トリメチルフェニルスルホニウム ペンタフルオロベンゼンスルホネート 0. 1 g
トリフェニルスルホニウム ペンタフルオロベンゼンスルホネート 0. 2 g
ジシクロヘキシルメチルアミン 0. 02 g
フッ素含有ノニオン系界面活性剤 [市販品] 0. 1 g
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 40. 0 g
プロピレングリコールモノメチルエーテル 20. 0 g

あった。

【0218】(実施例11)以下、本発明に係るパターン形成方法の実施例11について説明する。

【0219】まず、次の組成を有する化学增幅型レジスト材料を準備した。

【0220】

ポリ (p-ヒドロキシスチレン/スチレン/アクリル酸tert-ブチル) 6. 0 g
ジフェニル-4-メチルフェニルスルホニウムペンタフルオロベンゼンスルホネート [酸発生剤の合成例8の化合物] 0. 3 g
ジシクロヘキシルメチルアミン 0. 01 g
フッ素含有ノニオン系界面活性剤 [市販品] 0. 1 g
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 60. 0 g

あった。

【0222】(実施例12)以下、本発明に係るパターン形成方法の実施例11について説明する。

【0223】まず、次の組成を有する化学增幅型レジスト材料を準備した。

【0224】

ポリ(p-ヒドロキシスチレン/スチレン/アクリル酸tert-ブチル)	6. 0 g
ジフェニル-4-メチルフェニルスルホニウムペンタフルオロベンゼンスルホネート	0. 15 g
トリフェニルスルホニウム 2,5-ジクロロベンゼンスルホネート	0. 15 g
ジシクロヘキシルメチルアミン	0. 01 g
フッ素含有ノニオン系界面活性剤 [市販品]	0. 1 g
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	60. 0 g

【0225】次に、前記の化学增幅型レジスト材料を用

いて実施例1と同様にしてレジストパターンを形成した。

【0226】得られたレジストパターンは、11. 3 μC/cm² の感度で 70 nm のラインアンドスペースの解像度を有していたと共に、パターン形状はほぼ矩形状

ポリ(p-ヒドロキシスチレン/スチレン/アクリル酸tert-ブチル)	6. 0 g
ジフェニル-4-メチルフェニルスルホニウムペンタフルオロベンゼンスルホネート	0. 15 g
トリフェニルスルホニウム 3,5-ジ-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート	0. 15 g
ジシクロヘキシルメチルアミン	0. 01 g
フッ素含有ノニオン系界面活性剤 [市販品]	0. 1 g
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	60. 0 g

【0230】次に、前記の化学增幅型レジスト材料を用いて実施例3と同様にしてレジストパターンを形成した。

【0231】得られたレジストパターンは、7. 7 mJ/cm² の感度で 70 nm のラインアンドスペースの解像度を有していたと共に、パターン形状はほぼ矩形であ

った。

【0232】(実施例14)以下、本発明に係るパターン形成方法の実施例11について説明する。

【0233】まず、次の組成を有する化学增幅型レジスト材料を準備した。

【0234】

ポリ(p-ヒドロキシスチレン/p-メチルスチレン/アクリル酸tert-ブチル)	6. 0 g
ジフェニル-2,4,6-トリメチルフェニルスルホニウム 3-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート	0. 1 g
トリフェニルスルホニウムペンタフルオロベンゼンスルホネート	0. 2 g
ジシクロヘキシルメチルアミン	0. 01 g
フッ素含有ノニオン系界面活性剤 [市販品]	0. 1 g
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	60. 0 g

【0235】次に、前記の化学增幅型レジスト材料を用いて実施例1と同様にしてレジストパターンを形成した。

【0236】得られたレジストパターンは、8. 8 μC/cm² の感度で 70 nm のラインアンドスペースの解像度を有していたと共に、パターン形状はほぼ矩形であった。

【0237】以下、本発明を評価するために行なった比較例について説明する。尚、各比較例に用いる酸発生剤

は、酸発生剤の合成例1と同様の方法により得られたものである。

【0238】[比較例1]以下、比較例1に係るパターン形成方法について、図5(a)~(d)を参照しながら説明する。

【0239】まず、次の組成を有する化学增幅型レジスト材料を準備した。

【0240】

ポリ(p-ヒドロキシスチレン/スチレン/アクリル酸tert-ブチル)	6. 0 g
トリフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート	0. 3 g

ジシクロヘキシルメチルアミン	0. 01 g
フッ素含有ノニオン系界面活性剤 [市販品]	0. 1 g
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	60. 0 g

次に、前記の化学增幅型レジスト材料を0. 1 μ mのメンブランフィルターで濾過した後、シリコン基板1上にスピンコートし、その後、ホットプレートにより130°Cの温度下で90秒間のプリベークを行なって、図5(a)に示すように、0. 2 μ mの厚さを持つレジスト膜2を得た。

【0241】次に、図5(b)に示すように、レジスト膜2に対して、EBプロジェクション露光装置(加速電圧100keV)より出射された電子線3をマスク4を介して照射してパターン露光を行なった。

【0242】次に、図5(c)に示すように、パターン露光が行なわれたレジスト膜2に対して、ホットプレートを用いて110°Cの温度下で90秒間のポストベーク5を行なった。

【0243】次に、図6(d)に示すように、ポストベー
ポリ(p-ヒドロキシスチレン/スチレン/アクリル酸tert-ブチル)

トリフェニルスルホニウム p-トルエンスルホネート	0. 3 g
ジシクロヘキシルメチルアミン	0. 01 g
フッ素含有ノニオン系界面活性剤 [市販品]	0. 1 g
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	60. 0 g

【0248】次に、前記の化学增幅型レジスト材料を0. 1 μ mのメンブランフィルターで濾過した後、シリコン基板1上にスpinコートし、その後、ホットプレートにより130°Cの温度下で90秒間のプリベークを行なって、図6(a)に示すように、0. 2 μ mの厚さを持つレジスト膜2を得た。

【0249】次に、図6(b)に示すように、極紫外線露光装置(NA: 0. 1)から出射された後、図示しないマスクにより反射されてきた極紫外線(波長: 13. 5 nm帯)7を照射してパターン露光を行なった。

【0250】次に、図6(c)に示すように、パターン露光が行なわれたレジスト膜2に対して、ホットプレートを用いて110°Cの温度下で90秒間のポストベーク5を行なった。

ポリ(p-ヒドロキシスチレン/スチレン/アクリル酸tert-ブチル)	6. 0 g
ジフェニル 4-メチルフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート	0. 3 g
ジシクロヘキシルメチルアミン	0. 01 g
フッ素含有ノニオン系界面活性剤 [市販品]	0. 1 g
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	60. 0 g

【0256】次に、前記の化学增幅型レジスト材料を用いて比較例1と同様にしてレジストパターンを形成した。

【0257】得られたレジストパターンは、6. 1 μ C/ cm^2 の感度で150nmのラインアンドスペースの

クされたレジスト膜2に対して、2. 38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて現像を行なった後、水洗して、レジスト膜2の未露光部からなるレジストパターン6を形成した。

【0244】得られたレジストパターン6は、4. 5 μ C/ cm^2 の感度で140nmのラインアンドスペースの解像度に留まつと共に、パターン形状も膜減りして膜表層の丸みが大きくて不良であった。

【0245】[比較例2]以下、比較例2に係るパターン形成方法について図6(a)~(d)を参照しながら説明する。

【0246】まず、次の組成を有する化学增幅型レジスト材料を準備した。

【0247】

【0251】次に、図6(d)に示すように、ポストベークされたレジスト膜2に対して、2. 38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて現像を行なった後、水洗して、レジスト膜2の未露光部からなるレジストパターン8を形成した。

【0252】得られたレジストパターン8は、16. 7 mJ/ cm^2 の感度で150nmのラインアンドスペースの解像度に留まつと共に、パターン形状も膜減りし且つテーパ形状で不良であった。

【0253】[比較例3]以下、比較例3に係るパターン形成方法について説明する。

【0254】まず、次の組成を有する化学增幅型レジスト材料を準備した。

【0255】

解像度に留まつと共に、パターン形状も裾引きが強くて不良であった。

【0258】[比較例4]以下、比較例3に係るパターン形成方法について説明する。

【0259】まず、次の組成を有する化学增幅型レジ

ト材料を準備した。

ポリ(p-ヒドロキシスチレン/スチレン/アクリル酸tert-ブチル)	【0260】
.....6.0g	
ジフェニル-2,4,6-トリメチルフェニルスルホニウム p-トルエンスルホネート	
.....0.3g	
ジシクロヘキシルメチルアミン.....0.01g	
フッ素含有ノニオン系界面活性剤 [市販品]	
.....0.1g	
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート.....60.0g	

次に、前記の化学增幅型レジスト材料を用いて比較例2と同様にしてレジストパターンを形成した。

【0261】得られたレジストパターンは、17.8mJ/cm²の感度で140nmのラインアンドスペースを解像できなかったと共に、パターン形状もテーパ形状で不良であった。

ポリ(p-ヒドロキシスチレン/スチレン/アクリル酸tert-ブチル)	【0262】 [比較例5] 以下、比較例5に係るパターン形成方法について説明する。
.....6.0g	
トリフェニルスルホニウム パーフルオロブタンスルホネート	【0263】 まず、次の組成を有する化学增幅型レジスト材料を準備した。
.....0.3g	
ジシクロヘキシルメチルアミン.....0.01g	
フッ素含有ノニオン系界面活性剤 [市販品]	【0264】
.....0.1g	
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート.....60.0g	

【0265】 次に、前記の化学增幅型レジスト材料を用いて比較例1と同様にしてレジストパターンを形成した。

【0266】 得られたレジストパターンは、8.1μC/cm²の感度で110nmのラインアンドスペースの解像度に留まったと共に、パターン形状も膜表層部の丸

ポリ(p-ヒドロキシスチレン/スチレン/アクリル酸tert-ブチル)	【0265】 次に、前記の化学增幅型レジスト材料を用いて比較例1と同様にしてレジストパターンを形成した。
.....6.0g	
トリフェニルスルホニウム パーフルオロオクタンスルホネート	【0266】 得られたレジストパターンは、8.1μC/cm ² の感度で110nmのラインアンドスペースの解像度に留まったと共に、パターン形状も膜表層部の丸
.....0.3g	
ジシクロヘキシルメチルアミン.....0.01g	
フッ素含有ノニオン系界面活性剤 [市販品]	
.....0.1g	
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート.....60.0g	

【0270】 次に、前記の化学增幅型レジスト材料を用いて比較例2と同様にしてレジストパターンを形成した。

【0271】 得られたレジストパターンは、9.2mJ/cm²の感度で120nmのラインアンドスペースの解像度に留まったと共に、パターン形状も膜表層部の丸

ポリ(p-ヒドロキシスチレン/スチレン/アクリル酸tert-ブチル)	【0266】 得られたレジストパターンは、8.1μC/cm ² の感度で110nmのラインアンドスペースの解像度に留まったと共に、パターン形状も膜表層部の丸
.....6.0g	
ジフェニル-4-tert-ブチルフェニルスルホニウム パーフルオロオクタンスルホネート	
.....0.3g	
ジシクロヘキシルメチルアミン.....0.01g	
フッ素含有ノニオン系界面活性剤 [市販品]	
.....0.1g	
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート.....60.0g	

【0275】 次に、前記の化学增幅型レジスト材料を用いて比較例1と同様にしてレジストパターンを形成した。

【0276】 得られたレジストパターンは、17.1μC/cm²の感度で120nmのラインアンドスペース

の解像度に留まったと共に、パターン形状も膜表層部が張っており不良であった。

【0277】 [比較例8] 以下、比較例8に係るパターン形成方法について説明する。

【0278】 まず、次の組成を有する化学增幅型レジ

ト材料を準備した。

【0279】	
ポリ(p-ヒドロキシスチレン/スチレン/アクリル酸tert-ブチル)	6.0 g
ジフェニル-2,4,6-トリメチルフェニルスルホニウム4-クロロベンゼンスルホネート.....	0.3 g
ジシクロヘキシルメチルアミン.....	0.01 g
フッ素含有ノニオン系界面活性剤 [市販品]	0.1 g
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート.....	60.0 g

【0280】次に、前記の化学增幅型レジスト材料を用いて比較例2と同様にしてレジストパターンを形成した。

【0281】得られたレジストパターンは、12.3 mJ/cm² の感度で140 nmのラインアンドスペースの解像度に留まったと共に、パターン形状も膜表層部

丸みが大きくて不良であった。

【0282】【比較例9】以下、比較例9に係るパターン形成方法について説明する。

【0283】まず、次の組成を有する化学增幅型レジスト材料を準備した。

【0284】

【0284】	
ポリ(p-ヒドロキシスチレン/スチレン/アクリル酸tert-ブチル)	6.0 g
ジフェニル-2,4,6-トリメチルフェニルスルホニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート.....	0.3 g
ジシクロヘキシルメチルアミン.....	0.01 g
フッ素含有ノニオン系界面活性剤 [市販品]	0.1 g
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート.....	60.0 g

【0285】次に、前記の化学增幅型レジスト材料を用いて比較例1と同様にしてレジストパターンを形成した。

【0286】得られたレジストパターンは、15.9 μC/cm² の感度で110 nmのラインアンドスペースの解像度に留まったと共に、パターン形状も膜表層部が

丸くて不良であった。

【0287】【比較例10】以下、比較例10に係るパターン形成方法について説明する。

【0288】まず、次の組成を有する化学增幅型レジスト材料を準備した。

【0289】

【0289】	
ポリ(p-ヒドロキシスチレン/スチレン/アクリル酸tert-ブチル)	6.0 g
ジフェニル-2,4,6-トリメチルフェニルスルホニウム2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート.....	0.3 g
ジシクロヘキシルメチルアミン.....	0.01 g
フッ素含有ノニオン系界面活性剤 [市販品]	0.1 g
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート.....	60.0 g

【0290】次に、前記の化学增幅型レジスト材料を用いて比較例2と同様にしてレジストパターンを形成した。

【0291】得られたレジストパターンは、13.7 mJ/cm² の感度で110 nmのラインアンドスペースの解像度に留まったと共に、パターン形状も膜表層部が

丸くて不良であった。

【0292】【比較例11】以下、比較例11に係るパターン形成方法について説明する。

【0293】まず、次の組成を有する化学增幅型レジスト材料を準備した。

【0294】

【0294】	
ポリ(p-ヒドロキシスチレン/スチレン/アクリル酸tert-ブチル)	6.0 g
ジフェニル-4-メチルフェニルスルホニウム パーフルオロオクタンスルホネート.....	0.3 g
ジシクロヘキシルメチルアミン.....	0.01 g
フッ素含有ノニオン系界面活性剤 [市販品]	0.1 g
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート.....	60.0 g

【0295】次に、前記の化学增幅型レジスト材料を用いて比較例1と同様にしてレジストパターンを形成した。

【0296】得られたレジストパターンは、17.5 μC/cm² の感度で120 nmのラインアンドスペースの解像度に留まったと共に、パターン形状も膜表層部が

丸くて不良であった。

【0297】〔比較例12〕以下、比較例12に係るパターン形成方法について説明する。

ポリ(p-ヒドロキシスチレン/p-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン)	
[構成比率=67/33; Mw=20,500; Mw/Mn=1.10]6.0g
ジフェニル-2,4,6-トリメチルフェニルスルホニウム ペンタフルオロベンゼン	
スルホネート0.3g
ジシクロヘキシルメチルアミン0.01g
フッ素含有ノニオン系界面活性剤 [市販品]0.1g
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート60.0g

【0300】次に、前記の化学增幅型レジスト材料を用いて比較例2と同様にしてレジストパターンを形成した。

【0301】得られたレジストパターンは、7.3mJ/cm²の感度で110nmのラインアンドスペースの解像度に留まったと共に、パターン形状は膜表層部がや

ポリ(p-ヒドロキシスチレン/p-tert-ブトキシスチレン) [構成比率=65/35; Mw=20,300; Mw/Mn=1.10]6.0g
ジフェニル-2,4,6-トリメチルフェニルスルホニウム ペンタフルオロベンゼン	
スルホネート0.3g
ジシクロヘキシルメチルアミン0.01g
フッ素含有ノニオン系界面活性剤 [市販品]0.1g
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート60.0g

【0305】次に、前記の化学增幅型レジスト材料を用いて比較例1と同様にしてレジストパターンを形成した。

【0306】得られたレジストパターンは、7.7μC/cm²の感度で120nmのラインアンドスペースの解像度に留まったと共に、パターン形状も膜表層部がや

ポリ(p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/p-tert-ブトキシスチレン) [構成比率=24/66/10; Mw=20,500; Mw/Mn=1.10]6.0g
ジフェニル-2,4,6-トリメチルフェニルスルホニウム ペンタフルオロベンゼン	
スルホネート0.3g
ジシクロヘキシルメチルアミン0.01g
フッ素含有ノニオン系界面活性剤 [市販品]0.1g
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート60.0g

【0310】次に、前記の化学增幅型レジスト材料を用いて比較例2と同様にしてレジストパターンを形成した。

【0311】得られたレジストパターンは、8.2mJ/cm²の感度で110nmのラインアンドスペースの解像度に留まったと共に、パターン形状はほぼ矩形状で

ポリ(p-ヒドロキシスチレン/スチレン/アクリル酸tert-ブチル)6.0g
ジ-(p-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム パーフルオロブタンスルホネート0.3g
ジシクロヘキシルメチルアミン0.01g
フッ素含有ノニオン系界面活性剤 [市販品]0.1g
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート60.0g

次に、前記の化学增幅型レジスト材料を用いて比較例1と同様にしてレジストパターンを形成した。

【0298】まず、次の組成を有する化学增幅型レジスト材料を準備した。

【0299】

や張っており不良であった。

【0302】〔比較例13〕以下、比較例13に係るパターン形成方法について説明する。

【0303】まず、次の組成を有する化学增幅型レジスト材料を準備した。

【0304】

ポリ(p-ヒドロキシスチレン/p-tert-ブトキシスチレン) [構成比率=65/35; Mw=20,300; Mw/Mn=1.10]6.0g
ジフェニル-2,4,6-トリメチルフェニルスルホニウム ペンタフルオロベンゼン	
スルホネート0.3g
ジシクロヘキシルメチルアミン0.01g
フッ素含有ノニオン系界面活性剤 [市販品]0.1g
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート60.0g

や張っており不良であった。

【0307】〔比較例14〕以下、比較例14に係るパターン形成方法について説明する。

【0308】まず、次の組成を有する化学增幅型レジスト材料を準備した。

【0309】

ポリ(p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/p-tert-ブトキシスチレン) [構成比率=24/66/10; Mw=20,500; Mw/Mn=1.10]6.0g
ジフェニル-2,4,6-トリメチルフェニルスルホニウム ペンタフルオロベンゼン	
スルホネート0.3g
ジシクロヘキシルメチルアミン0.01g
フッ素含有ノニオン系界面活性剤 [市販品]0.1g
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート60.0g

あつたが、側壁荒れ大きくて不良であった。

【0312】〔比較例15〕以下、比較例15に係るパターン形成方法について説明する。

【0313】まず、次の組成を有する化学增幅型レジスト材料を準備した。

【0314】

ポリ(p-ヒドロキシスチレン/スチレン/アクリル酸tert-ブチル)6.0g
ジ-(p-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム パーフルオロブタンスルホネート0.3g
ジシクロヘキシルメチルアミン0.01g
フッ素含有ノニオン系界面活性剤 [市販品]0.1g
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート60.0g

次に、前記の化学增幅型レジスト材料を用いて比較例1と同様にしてレジストパターンを形成した。

【0315】得られたレジストパターンは、9. 1 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ の感度で120nmのラインアンドスペースの解像度に留まったと共に、パターン形状も膜表層部が丸くて不良であった。

【0316】【比較例16】以下、比較例15に係るパ

ポリ(p-ヒドロキシスチレン/スチレン/アクリル酸tert-ブチル) …	6. 0 g
N-トリフルオロメタンスルホニルオキシ-5-ノルボルネン-2,3-ジカルボキシイ	
ミド……………	0. 3 g
ジシクロヘキシルメチルアミン……………	0. 01 g
フッ素含有ノニオン系界面活性剤 [市販品] ……	0. 1 g
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート……………	60. 0 g

【0319】次に、前記の化学增幅型レジスト材料を用いて比較例2と同様にしてレジストパターンを形成した。

【0320】得られたレジストパターンは、9. 6 mJ/cm^2 の感度で130nmのラインアンドスペースの解像度に留まったと共に、パターン形状は膜表層部が丸く且つパターン側壁荒れも大きくて不良であった。

【0321】以上の結果を検証すると次のようと言える。まず、比較例1、比較例3、比較例5～6及び比較例12～16は、実施例1～14に比して、同等の高感度であったが、形状不良又は側壁荒れのために解像性能がかなり劣った。比較例2、比較例4及び比較例7～11は、感度、解像性及びパターン形状のいずれにおいても各実施例よりも劣っている。

【0322】従って、本発明のパターン形成方法によると、従来例に比べて高感度で且つ高解像性が得られることが確認された。

【0323】また、実施例1～7及び実施例11と、実施例8～10及び実施例12～16とを比較することにより、酸発生剤として、一般式(1)で表わされる化合物と一般式(2)で表わされる化合物とを混合して用いる方が、一般式(1)で表わされる化合物を単独で使用する場合に比べて、高感度及び高解像性の点でより優れていることが実証された。

【0324】

【発明の効果】本発明に係るパターン形成方法によると、酸発生剤のカウンターアニオンを構成する芳香環のメタ位に少なくとも1つの電子吸引性基が導入されているため、酸発生剤のベースポリマーに対する溶解阻害性が高くなるので、レジスト膜の未露光部における露光部と接する領域において、ベースポリマーはアルカリ性現像液に溶解し難くなる。従って、レジスト膜における未露光部の溶解性と露光部の溶解性とのコントラストが大

ターン形成方法について説明する。

【0317】まず、次の組成を有する化学增幅型レジスト材料を準備した。

【0318】

きくなるので、レジスト膜の解像性が向上する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施形態及び従来例におけるレジスト膜の膜厚とラインアンドスペースの解像性との関係を示す図である。

【図2】本発明の一実施形態及び従来例におけるポストペークの温度とラインアンドスペースとの関係を示す図である。

20 【図3】(a)～(d)は、本発明の一実施形態を具体化する実施例1に係るパターン形成方法の各工程を示す断面図である。

【図4】(a)～(d)は、本発明の一実施形態を具体化する実施例3に係るパターン形成方法の各工程を示す断面図である。

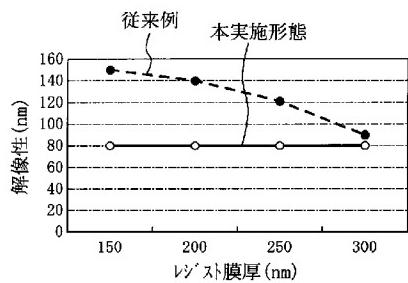
【図5】(a)～(d)は、本発明を評価するために行なった比較例1に係るパターン形成方法の各工程を示す断面図である。

30 【図6】(a)～(d)は、本発明を評価するために行なった比較例2に係るパターン形成方法の各工程を示す断面図である。

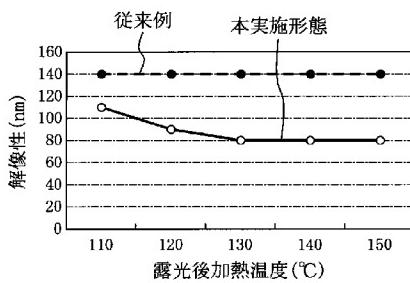
【符号の説明】

- | | |
|-----|----------|
| 1 0 | シリコン基板 |
| 1 1 | レジスト膜 |
| 1 2 | 電子線 |
| 1 3 | マスク |
| 1 4 | ポストペーク |
| 1 5 | レジストパターン |
| 2 0 | シリコン基板 |
| 2 1 | レジスト膜 |
| 2 2 | 極紫外線 |
| 2 3 | ポストペーク |
| 2 4 | レジストパターン |

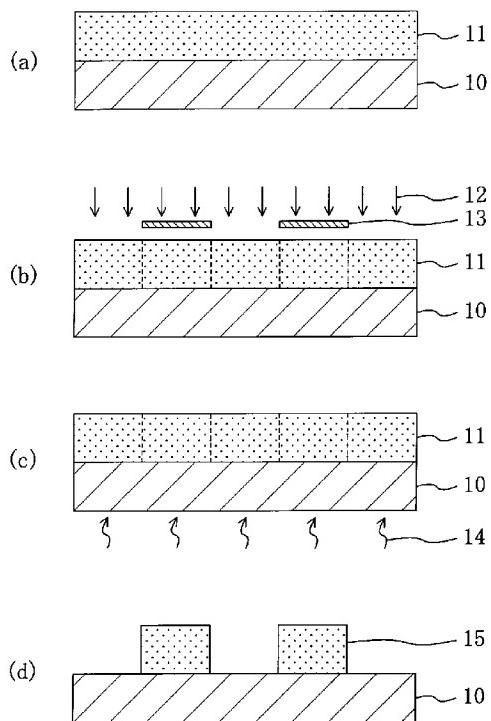
【図1】



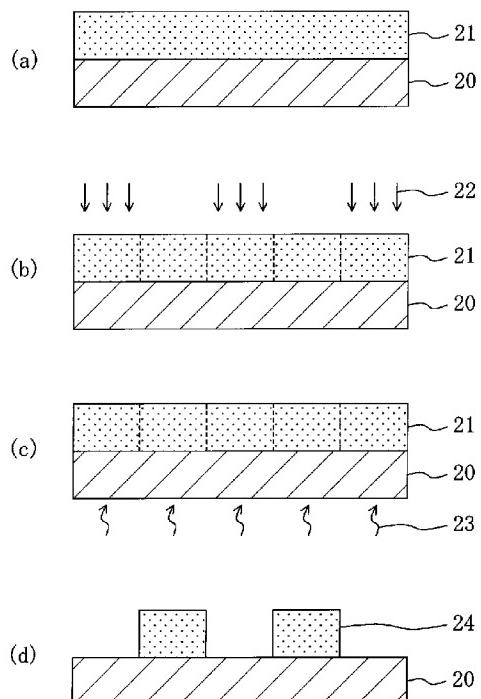
【図2】



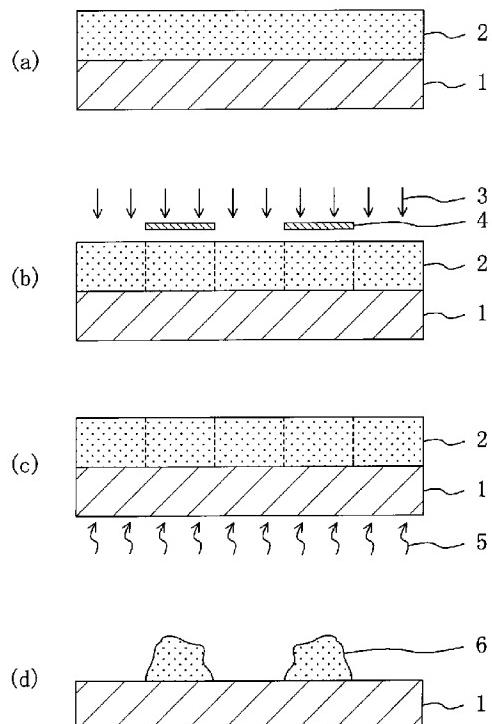
【図3】



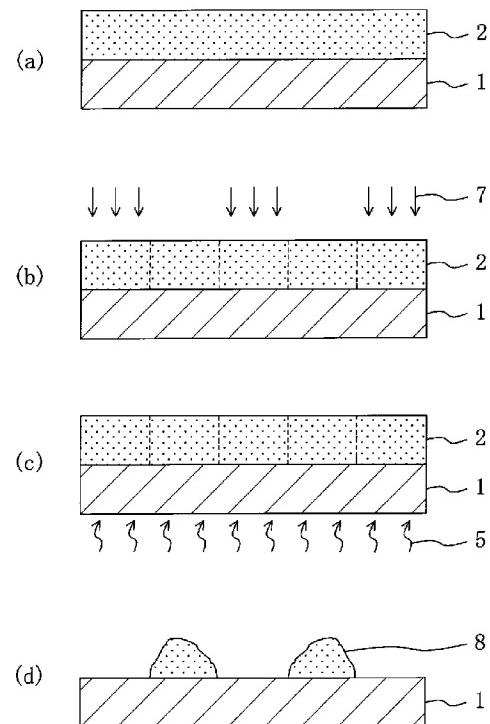
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

Fターム(参考) 2H025 AA02 AB16 AC04 AC08 AD03
BE07 BE10 BG00 BJ00 CA48
CB14 CB17 CB41 CB55 CB56
FA12 FA17
2H096 AA25 BA11 EA05 FA01